Über die Umsetzung von Triphenylboran mit Isonitrilen

Ein Beitrag zum Borylidproblem

von

Gerhard Bittner

aus Römerstadt/CSSR

1967

1967 № 334

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535706_0004

Über die Umsetzung von Triphenylboran mit Isonitrilen

Ein Beitrag zum Borylidproblem

Der Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
zur
Erlangung des Doktorgrades

vorgelegt von
Gerhard Bittner
aus Römerstadt/CSSR

Als Dissertation genehmigt von der

Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität

Erlangen-Nürnberg

UNIV.
LEIDEN
BIBL.

Tag der mündlichen Prüfung: 29. November 1967

Dekan: Universitätsprofessor Dr. W. Haupt

1. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. G. Hesse

2. Berichterstatter: Universitätsprofessor Dr. H. J. Bestmann

Meinem sehr verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Gerhard Hesse, danke ich für die Anregung der hier dargelegten Untersuchungen und das dem Verlauf der Experimente stets entgegengebrachte Interesse. Die anerkennende und immer verständnisvolle Anleitung zum selbstständigen wissenschaftlichen Denken und Handeln verpflichtet mich. Die großzügige finanzielle Unterstützung ermöglichte mir in entscheidender Weise die Durchführung dieser Arbeit.

Für die kritische und kollegiale Auseinandersetzung mit den erhaltenen Ergebnissen danke ich Herrn Diplomchemiker Dr. Helmut Witte.

Der Stiftung Volkswagenwerk bin ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums sehr zu Dank verpflichtet.

INHALTSÜBERSICHT

ZUSAMMENFASSUNG 1

ALLGEMEINER TEIL

I. Ylide aus "onium"- und "at"-Komplexen 3

II. Die Chemie der Stickstoffylide 5

1.) Stabilität der Stickstoffylide 5
2.) Reaktionen nicht stabilisierter Stickstoffylide 6

a) Spaltungsreaktionen 6
b) Umlagerungsreaktionen 7

III. Die Chemie der "Borylide" 8

1.) Stabilität von "Boryliden" 8
2.) Bildung und Eigenschaften von "Borylid"-Zwischenstufen 9

a) "Borylid"-Zwischenstufen aus "at"-Komplexen durch Hydridionenabstraktion; "Borylid"-Stabilisierungsreaktionen 9
b) "Borylid"-Zwischenstufen durch nucleophile Addition an dreibindige Borverbindungen . . . 10

α) Addition von Diazoverbindungen 10
β) Addition von nucleophilen Carbenen 11
γ) Addition von Kohlenmonoxid 12
δ) Addition von Isonitrilen 14

SPEZIELLER TEIL

A. Die 1:1-Addukte von Isonitrilen an Triphenylboran und deren Reaktivität 17

I. Darstellung der 1:1-Addukte 17

II. Struktur und Eigenschaften der 1:1-Addukte . . . 19

III. Thermische Stabilität der 1:1-Addukte 22

IV. Thermische Isomerisierung der 1:1-Addukte 24

V. Struktur und Eigenschaften der 2,5-Diboradihydropyrazine 3 24

VI. Umsetzungen von Tris-p-dimethylaminophenylboran mit Isonitrilen 26

VII. Umsetzung von Triphenylboran mit α-Pyridylisonitril 28

VIII. Zum Chemismus der anionotropen Phenylumlagerung . 35

B. Umsetzung der 1:1-Addukte mit lithiumorganischen Verbindungen 39

I. Reaktionen der 1:1-Addukte des Isopropyl- und Cyclohexylisonitrils mit lithiumorganischen Verbindungen 39

1.) Alkoholyse- bzw. Hydrolyseprodukte; Bildung der Verbindungen 4-A und 4-B 39

2.) Die Strukturen der Produkte 4-A und 4-B . . . 40

a) Reaktionsnebenprodukte und die ^{11}Bor-KMR-Spektren 40

b) Infrarotspektren 41

c) ^{1}H-KMR-Spektren 43

d) Strukturbeweis durch chemischen Abbau . . . 45

α) Spaltung von 4-A in Triphenylboran und Imidazolin 4-A/Base 45

ß) Die Struktur von 4-A/Base 46

γ) Bildung und Struktur von 4-B/Base , . . 47

δ) Chemische Eigenschaften von 4-A/Base und 4-B/Base; Ringöffnungsreaktion 49

e) Strukturbeweis für 4-A und 4-B durch Synthese des substituierten Imidazolins 4-B/Base als Vergleichssubstanz 52

II. Protonolyse unter Ausschluß von Alkoholen und Wasser 57

1.) Bildung der zu 1-A dimeren Verbindung 5-A . . 57

2.) Struktur von 5-A . . . . . .
3.) Thermische Umwandlungsprodukte von 5-A 58

III. Reaktion des Triphenylboran-Benzhydrylisonitril-Addukts 1-G mit Basen 63

1.) "Metallierung" unter Bildung eines Nitrilylids 63
2.) Abfangen des Nitrilylids mit Aldehyden und Ketonen durch 1,3-dipolare Cycloaddition . . . 64
3.) Struktur der Cycloadditionsprodukte 8-G . . . 65
4.) Hydrolyse der Verbindungen 8-G zu substituierten ß,ß-Diphenyläthanolaminen 65

IV. Zum Mechanismus der basenkatalysierten Dimerisierung der 1:1-Addukte 1-A und 1-B 67

1.) Bildung der Nitrilylide aus den 1:1-Addukten . 67
2.) Dimerisierung zu 5-A bzw. 4-A und 4-B 68
3.) Nachweis einer Zwischenstufe durch Deuterierung 72

EXPERIMENTELLER TEIL

1.) Darstellung der 1:1-Addukte aus Isonitrilen und Triphenylboran 75

2.) Spaltung der 1:1-Addukte mit γ-Picolin 79

3.) Thermische Umlagerung und Dimerisierung der 1:1-Addukte zu den 2,5-Diboradihydropyrazinen 3 80

4.) Oxydativer Abbau als Strukturbeweis des Octaphenyl-2,5-diboradihydropyrazins 82

5.) Umsetzung von Tris-p-dimethylaminophenylboran mit Cyclohexylisonitril 83

6.) Umsetzung von α-Pyridylisonitril mit Triphenylboran . 84

7.) Umsetzung der 1:1-Addukte aus Cyclohexyl- bzw. Isopropylisonitril mit Lithiumorganylen; Methanolyse . . 87

8.) Chemischer Abbau der dabei erhaltenen Verbindungen 4-A und 4-B 90

9.) Ringöffnungsreaktionen des Imidazolins 4-A/Base . . . 92

10.) Synthese des Imidazolins 4-B/Base als Vergleichssubstanz 93

11.) Umsetzung des Cyclohexylisonitril-1:1-Addukts 1-A mit Lithiumphenyl; Protonolyse mit Chlorwasserstoff 97

12.) Thermische Umwandlungsprodukte des zum Cyclohexylisonitril-1:1-Addukt 1-A dimeren 5-A 98

13.) Umsetzung des Benthydrylisonitril-Triphenylboranaddukts 1-G mit Basen und Abfangen der dabei entstehenden Nitrilylide 100

14.) Hydrolyse der Cycloadditionsprodukte 8-G zu substituierten ß,ß-Diphenyläthanolaminen 103

LITERATURVERZEICHNIS 106

Z U S A M M E N F A S S U N G

In Fortführung der Untersuchungen über das Auftreten und die Eigenschaften von "Borylid"-Zwischenstufen wurden Isonitrile mit Triphenylboran zur Reaktion gebracht. Die als erste Reaktionsprodukte entstehenden 1:1-Addukte stellen als innere Nitriliumsalze formal über den Stickstoff stabilisierte Borylide dar.

Tatsächlich kann bei einigen dieser Addukte thermisch die anionotrope Umlagerung eines am vierbindigen Bor haftenden Phenylrestes zum Isonitrilkohlenstoffatom erreicht werden. Diese Isomerisierung ist mit der STEVENS-Umlagerung bei den Stickstoff-Yliden zu vergleichen.

Die Umlagerung wird durch elektropositive Isonitrilreste und durch elektronegative para-Substituenten am Triphenylboran erleichtert.

Die entstehenden N-substituierten α-Iminobenzyl-diphenylborane dimerisieren sich sofort durch Säure-Base-Reaktion nach LEWIS in jeweils 1-3-Stellung zu 2,5-Diboradihydropyrazinen.

Bei der Verwendung von α-Pyridylisonitril konnte das erste Umlagerungsprodukt monomer erhalten werden. Durch die Blockierung der Elektronenlücke am dreibindigen Bor durch den Pyridinstickstoff wird die Dimerisierung zu den 2,5-Diboradihydropyrazinen verhindert.

Bei den Untersuchungen mit Triphenylboran konnten somit sämtliche bei der hier von H. WITTE durchgeführten Reaktion von Trialkylboranen mit Isonitrilen zu 2,5-Diboradihydropyrazinen durchlaufenen hypothetischen Zwischenstufen in Substanz erhalten und untersucht werden.

Bei den 1:1-Addukten aus Benzhydryl-, Isopropyl- und Cyclohexylisonitril an Triphenylboran kann das tertiäre Wasserstoffatom neben der Nitriliumgruppe durch geeignete Basen abgespalten werden. Dabei bildet sich eine Nitrilylidzwischenstufe, die in der 1,3-dipolaren Grenzform als Borylid zu bezeichnen ist.

Das Nitrilylid des Benzhydrylisonitriladdukts bildet mit Aldehyden und Ketonen in einer 1,3-dipolaren Cycloadditionsreaktion stabile Additionsprodukte, deren Hydrolyse bisher nicht beschriebene, substituierte ß,ß-Diphenyläthanolamine liefert.

Die beiden anderen genannten Nitrilylidzwischenstufen lagern sofort jeweils noch nicht deprotoniertes 1:1-Addukt an. Dabei bilden sich mit Triphenylborgruppen substituierte Imidazolin- und Imidazolsysteme mit einfacher bzw. doppelter innerer Salzstruktur (Verbindungen 4-A und 5-A, Seite 40 und 58).

Die Struktur der beschriebenen Verbindungen konnte durch chemischen Abbau oder durch Synthese von Vergleichssubstanzen gesichert werden.

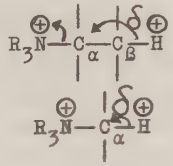
A L L G E M E I N E R T E I L

I. Ylide aus "onium"- und "at"-Komplexen

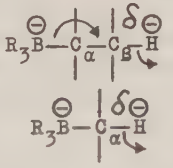
Die im Periodischen System der Elemente rechts neben der vierten Hauptgruppe eingeordneten Elemente lagern an ihre neutralen Verbindungen kationische Reste an. Dabei bilden sich Molekülteile mit positiver Gesamtladung, indem das Zentralatom vom n- zum n + 1 -bindigen Zustand übergeht. Diesen "onium"-Komplexen stehen im linken Teil des PSE die anionischen "at"-Komplexe gegenüber, die durch nucleophile Einlagerung von Anionen oder von Verbindungen mit freien Elektronenpaaren gebildet werden [1,2].

Die Verteilung der Ladung über jeweils das gesamte Komplexzentrum führt bei den onium-Komplexen zu einer kationischen, bei des at-Komplexen zu einer anionischen Lockerung der Liganden. Man vergleiche dazu die elektrophil alkylierende Wirkung von Oxonium-Verbindungen [3] und die Reaktivität von zum Beispiel magnesiumorganischen Verbindungen, die über aktivierende at-Komplexbildung nucleophil alkylierende Wirkungen entfalten [2].

Neben dieser der Bildungsweise der Komplexe entgegenlaufenden Aktivierung, ist die rein induktive Wirkung der Zentralladung auf die zum Zentralatom α- oder ß-ständigen Gruppen von Bedeutung. Sind dies jeweils Wasserstoff tragende Gruppen, so ist für beide Positionen bei den onium-Komplexen eine Protonen-, bei den at-Komplexen eine Hydridionenaktivität festzustellen:

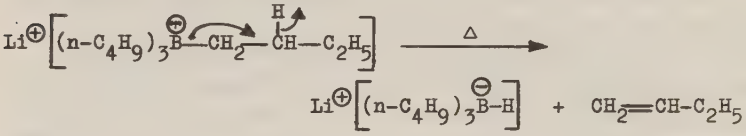


onium-Komplex



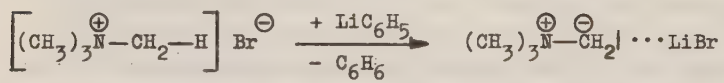
at-Komplex

Die ß-Protonenaktivität in Tetraalkylammoniumkomplexen ist die Voraussetzung für den sogenannten HOFMANN-Abbau quaternärer Ammoniumbasen [4], die ß-Hydridaktivität in Tetraalkylboraten äußert sich in der leichten Abspaltung von Olefinen beim Erhitzen:



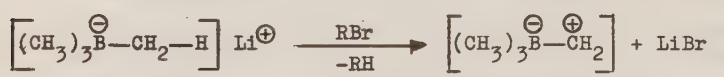
Lithium-tetra-n-butylboranat zerfällt beim Erhitzen auf 150° unter Bildung von Buten in einer Ausbeute von 65 %.[5]

Die α-Protonenaktivität der Tetraalkylammoniumverbindungen führt mit geeigneten Basen zu den Ammonium-Yliden, die allerdings durch Komplexbildung mit Lithiumhalogenid stabilisiert werden [6,7]:



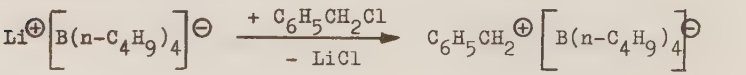
onium-Komplex — Ammonium-Ylid

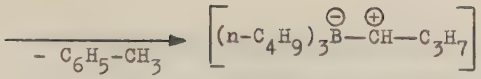
Im Vergleich dazu sollten Tetraalkylboranate durch die Entfernung eines Hydridions aus der aktivierten α-Position in eine entsprechende zwitterionisch gebaute Borkohlenstoffverbindung übergehen:



at-Komplex — "Borylid"

Die ersten Untersuchungen in dieser Richtung mit Lithium-tetra-n-butylboranat und Benzylchlorid als Hydridacceptor beschrieben H. JÄGER und G. HESSE im Jahre 1962 [8]:





Borylid

In Anlehnung an die Bezeichnung der entsprechenden Stickstoff-, Phosphor- und Schwefelverbindungen wurden die dabei in erster Stufe gebildeten zwitterionischen Borkohlenstoffverbindungen trotz der genau umgekehrten Ladungsverteilung "Borylide" genannt.

Die Eigenschaften und die Chemie der Borylide sind am besten mit denen der Stickstoffylide zu vergleichen, d. h. mit Yliden, deren zentrales Heteroatom wie das Bor in der ersten Achterperiode des PSE eingeordnet ist [9].

Bei den Schwefel- und Phosphoryliden erreicht das Zentralatom durch die mögliche Ausbildung von $p\pi - d\pi$-Bindungen unter Bildung der Ylen-Formen eine zusätzliche Stabilisierung. Die Schwefel- [10] und Phosphorylide [11] haben gerade wegen dieser möglichen "Oktettaufweitung" der Elektronenhülle des Zentralatoms in der präparativen Chemie große Bedeutung erlangt.

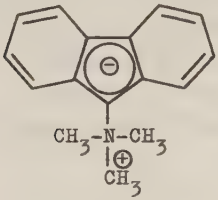
II. Die Chemie der Stickstoffylide

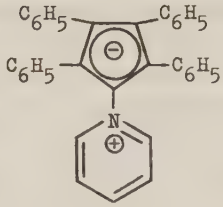
1.) Stabilität der Stickstoffylide

Trimethylammoniummethylid und ähnliche Ylide sind nur in Gegenwart von Lithiumhalogenid stabil. Neuere Untersuchungen sprechen sogar für die Struktur eines metallierten Ammoniumhalogenids [7]:

Ähnlich dieser koordinativen Bindung des freien Elektronenpaares kann die negative Ladung auch durch den Anschluß an mesomeriefähige Systeme, die anionische Ladungen bevorzugt übernehmen können, stabilisiert werden. Das ockergelbe Trimethylammonium-9-fluorenylid [6] und das

tiefblaue Pyridinium-1-tetraphenylcyclopentadienylid [12] sind salzfrei beständig:

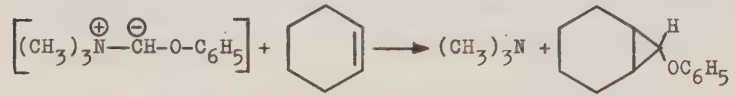




2.) Stabilisierungsreaktionen von Stickstoffyliden

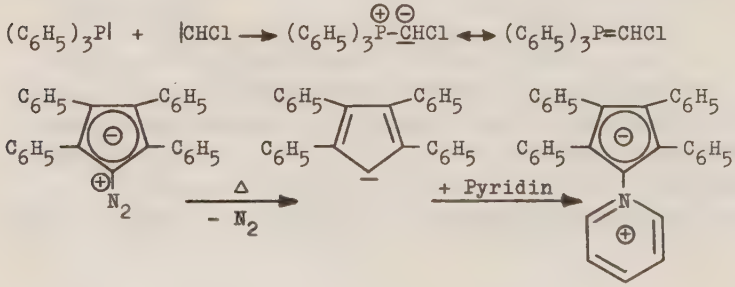
a) Spaltungsreaktionen

Nicht durch Lithiumhalogenide oder Resonanz stabilisierte Methylide, wie zum Beispiel das aus dem entsprechenden Ammoniumbromid mit Natrium-phenyl erhaltene Trimethylammomium-phenoxymethylid [13], können in das tertiäre Amin und das entsprechende Carben zerfallen:



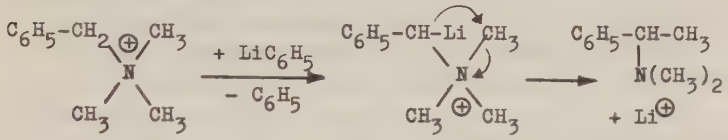
In diesem Fall konnte das frei werdende Phenoxycarben mit Cyclohexen mit einer Ausbeute von 48 % d. Th. als Norcaranderivat abgefangen werden.

Die umgekehrte Bildung von Yliden durch elektrophile Anlagerung von Carbenen konnte in der Phosphor- [14] und in der Stickstoffreihe [15] beobachtet werden:

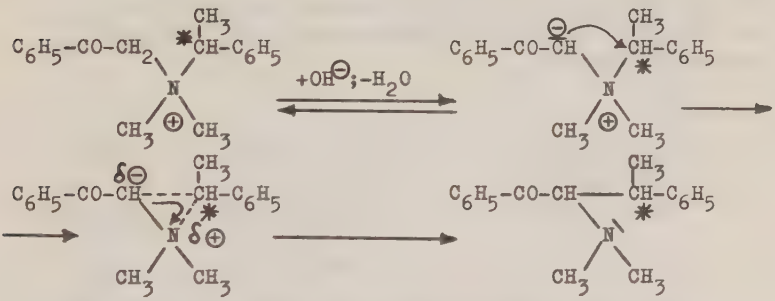


b) Umlagerungsreaktionen

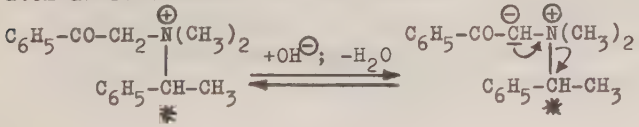
Die bekanntere Stabilisierungsmöglichkeit der Stickstoffmethylide ist die über carbanionartige Zwischenstufen verlaufende STEVENS-Umlagerung [16] als Ylid-Amin-Isomerisierung [17]:



Wegen der Konfigurationserhaltung bei der Umlagerung eines optisch aktiven Ammonium-Ions wurde von BREWSTER und KLINE [18] eine kationische Verschiebung des Phenyläthylrestes über einen Dreiringübergangzustand zum anionisierten Kohlenstoffatom der Phenacylgruppe angenommen:



Nach neueren stereochemischen Untersuchungen von JENNY und DRUEY [19] verläuft diese Umlagerung jedoch wie die verwandte WITTIG-Umlagerung der Benzyl- und Allyläther [20] nach einem Eliminations-Additionsmechanismus, wobei sich der optisch aktive Phenyläthylrest mit seinem Bindungselektronenpaar ablöst und nachfolgend nucleophil an das vorher negative Phenacylkohlenstoffatom addiert wird:



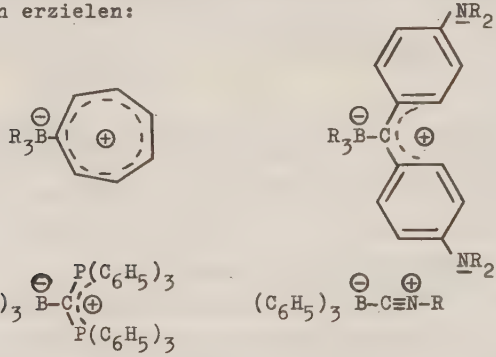
Erhaltung der Konfiguration

Diese Verschiebung des anionischen Restes läuft über ein inneres Ionenpaar ab, so daß keine Racemisierung am optisch aktiven Kohlenstoffatom eintreten kann.

III. Die Chemie der Borylide

1.) Die Stabilität von Boryliden

So wie die Stabilisierung der Stickstoffmethylide durch Delokalisation der anionischen Ladung über resonanzfähige Systeme, z. B. über substituierte Cyclopentadienylreste erreicht wird, könnte man bei den Boryliden eine Stabilisierung durch die Einbeziehung von Tropylium- oder etwa elektronegativ substituierte Diphenylmethylgruppen erzielen:



I II

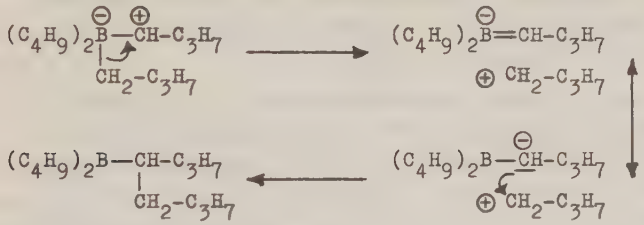
Als ein in Substanz stabiles Borylid mit delokalisierter positiver Ladung ist das Betain der Struktur I dargestellt worden [21]. Ebenso sind die in vorliegender Arbeit beschriebenen 1:1-Addukte aus Triphenylboran und Isonitrilen als in der Form von Nitriliumsalzen stabilisierte Borylide zu bezeichnen.

2.) Die Bildung und die Eigenschaften von Borylid-zwischenstufen

a) Aus at-Komplexen durch Hydridionenabstraktion

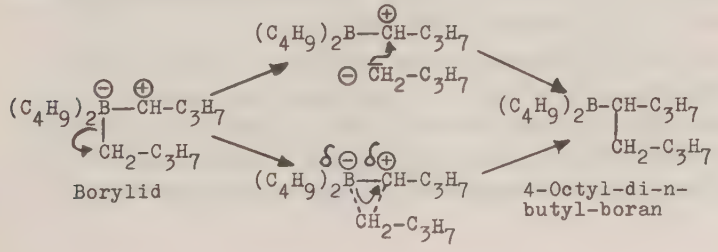
Das bei der Umsetzung von Lithium-tetra-n-butyl-boranat mit Alkylierungsmitteln von H. JÄGER und G. HESSE [8] intermediär geforderte Borylid (s. Seite 4) stabilisiert sich durch "Umlagerung", wobei 4-Octyl-di-n-butyl-boran erhalten wird. Der genaue Verlauf dieser Umlagerung wurde bisher noch nicht näher untersucht. Im folgenden sollen die prinzipiellen Möglichkeiten des exakten Reaktionsablaufs dargelegt werden:

α) Betrachtet man diese Umlagerung formal als Gegenstück zur STEVENS-Umlagerung, so ist ein analoger Eliminations-Additions-Mechanismus [19] (Seite 7) folgendermaßen zu formulieren:



4-Octyl-di-n-butyl-boran

ß) Eine andere Reaktionsmöglichkeit bestünde darin, daß sich sehr wohl eine im at-Komplex anionisch aktivierte Alkylgruppe mit dem Bindungselektronenpaar vom tetravalenten Bor lösen kann und anionotrop, eventuell über einen Dreiringübergangszustand zum positivierten α-Kohlenstoffatom verschoben wird:



γ) Als dritte Möglichkeit ist ein synchroner Reaktionsablauf im Sinne eines "pull-push"-Mechanismus zu diskutieren, wobei allerdings auch intermediär keine borylidartige Struktur entsteht oder durchlaufen wird.

Die Hydridabspaltung aus Tetraalkylboranaten ist weitgehend von der Art des verwendeten Alkylierungsmittels abhängig [29], was auf einen derartigen Reaktionsverlauf hindeutet.

Umsetzungen von Triphenyl-alkyl-boranaten mit Alkylierungsmitteln verliefen wenig übersichtlich, im wesentlichen aber unter Abspaltung des Alkylanions aus dem at-Komplex, das dann mit dem eingesetzten elektrophilen Alkylierungsmittel abreagierte [22].

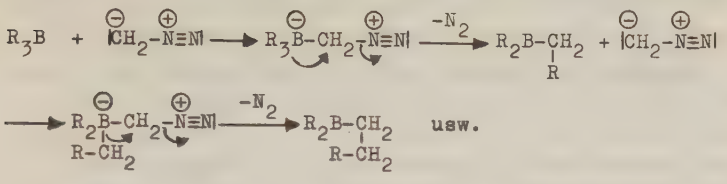
Die anionotrope Phenylwanderung als Borylidstabilisierungsreaktion wurde außer in vorliegender Arbeit von G. WITTIG bei der Umsetzung von Kohlenmonoxid, Triphenylboran und Tritylnatrium (s. Seite 13) [23], sowie von G. KÖBRICH und Mitarbeiter [24] (s. Seite 38) als stereospezifisch verlaufende Stabilisierungsreaktion gewisser Lithiumcarbenoid-Komplexe des Triphenylborans beobachtet.

b) Borylidzwischenstufen durch nucleophile Addition an dreibindige Borverbindungen

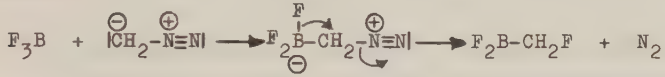
α) Die Addition von Diazoverbindungen an dreibindige Borverbindungen mit nach folgender Stickstoffabspaltung liefert borylidartige Zwischenstufen:

So bildet Diazomethan mit katalytischen Mengen Trialkylboran Polymethylen [25]. Nach oder während der Stickstoffabspaltung aus dem Addukt aus Diazomethan und Trialkylboran erfolgt die anionotrope Borylidumlagerung unter Bildung einer neuen Elektronenlücke am

am Bor, in die sich erneut Diazomethan einlagern kann:

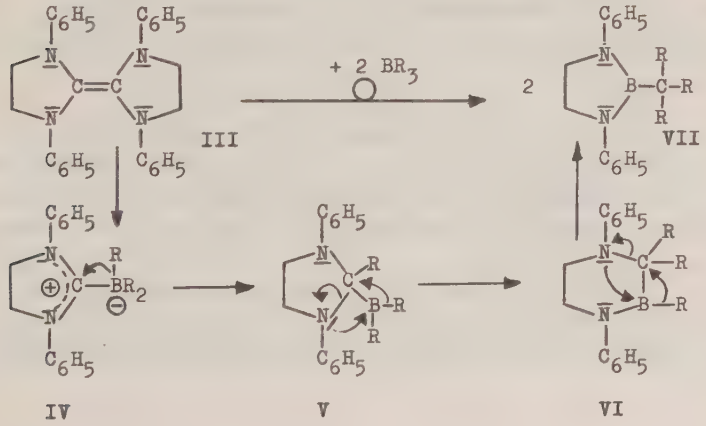


Bei der Reaktion von Bortrifluorid im Überschuß mit Diazomethan in der Gasphase entsteht in nahezu 100 % Ausbeute Fluormethyl-bordifluorid [26], ohne Zweifel das Umlagerungsprodukt eines zunächst gebildeten Borylids:



ß) Weiterhin sind Borylidzwischenstufen durch Addition nucleophiler Carbene an dreibindige Borverbindungen zugänglich.

Neben Diphenylcarben und Diphenylencarben [27] ist vor allem das Monomere des Bis-(1,3-diphenyl-imidazolidin-ylidens-2) III als nucleophiles Carben bekannt geworden [28]. Umsetzungen von Triphenylboran und Trialkylboranen mit diesem "WANZLICK-Carben" wurden in unserem Arbeitskreis von A. HAAG durchgeführt [29]. Dabei erhielt er in



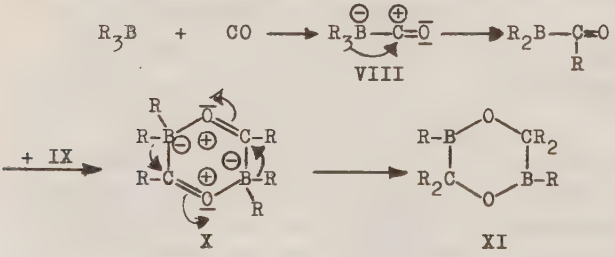
ausgezeichneten Ausbeuten 1,3-Diphenyl-1,3-diaza-2-boracyclopentane der Struktur VII.

Der erste Schritt der Reaktion ist die thermische und durch das Trialkylboran katalysierte Spaltung des Dimeren III zum nucleophilen Carben unter augenblicklicher Bildung des 1:1-Adduktes IV mit dem Trialkylboran. Dieses instabile Addukt lagert sich unter anionotroper Alkylwanderung zur Zwischenstufe V um. Die Ausbildung einer Aminoboranbindung führt über einen Dreiringübergangszustand mit erneuter anionotroper Wanderung eines Alkylrestes unter Ringerweiterung zu VI. Eine Wiederholung der letzten Reaktionsfolge liefert schließlich das erhaltene 1,3-Diaza-2-boracyclopentan VII.

Der Adduktbildung folgen also in diesem Fall drei anionotrope Umlagerungsstufen nach der Art von Borylidstabilisierungsreaktionen.

γ) Die einfachste nucleophile Verbindung mit Carbeneigenschaften ist das Kohlenmonoxid:

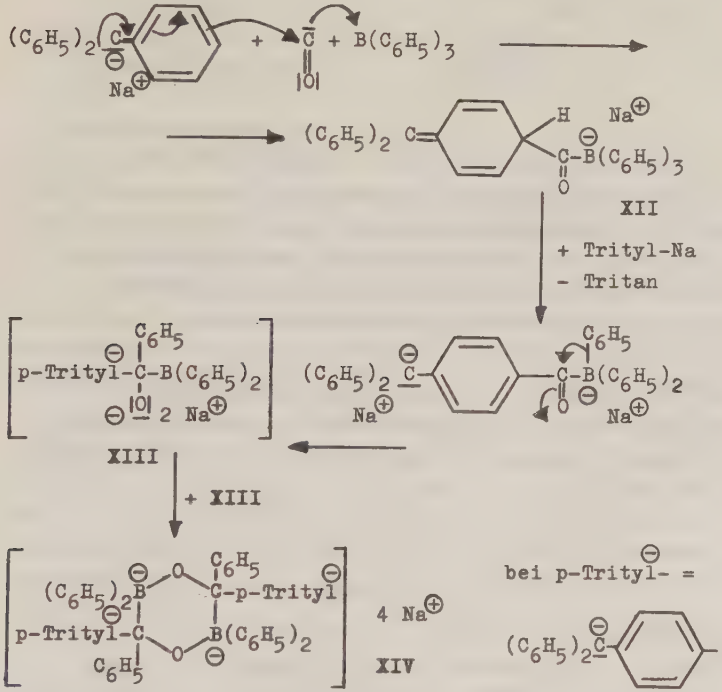
Die Umsetzung von Alkylboranen mit CO bei 1000 atm CO-Druck im Autoklaven liefert 2,5-Diboradioxane-1,4 (XI). Nach M. E. D. HILLMAN [30] beginnt die Reaktionsfolge mit der nucleophilen Addition von CO an das Trialkylboran zur Borylidzwischenstufe VIII, die durch anionotrope Alkylwanderung als Stabilisierungsreaktion in ein



Acyl-dialkylboran übergeht. Dieses dimerisiert sich zum

Sechsring X, der durch erneute anionische 1-2-Verschiebung eines Alkylrestes das Endprodukt XI liefert.

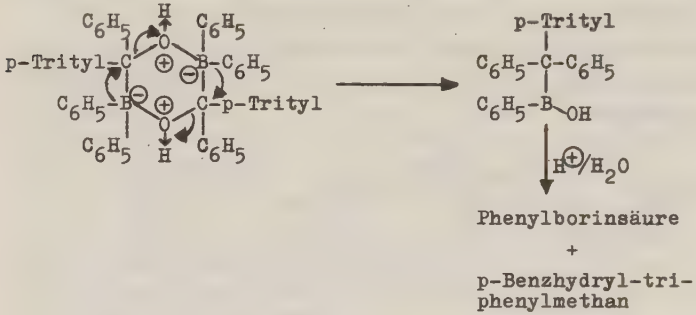
G. WITTIG und Mitarbeiter [23] fanden, daß Kohlenmonoxid mit Triphenylboran allein nicht, in Gegenwart von Trityl-Natrium jedoch ohne weiteres als nucleophiles Carben reagiert:



Der durch Addition der einzelnen Komponenten gebildete Komplex XII isomerisiert sich nach erneuter Metallierung durch anionotrope Phenylwanderung zum Komplex XIII, der unter Dimerisierung den vierfach negativ geladenen Komplex XIV liefert.

In diesem Zusammenhang ist interessant, daß der Komplex XIV bei der sauren Hydrolyse p-Benzhydryl-triphenylmethan liefert, wohl nach einer erneuten inversen

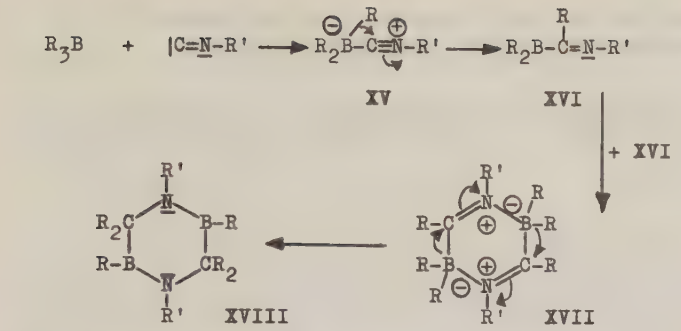
STEVENS-Umlagerung des protonisierten Komplexes XIV, etwa nach folgender Formulierung [23]:



Derartige Umlagerungen während eines chemischen Abbaus von vierbindigen Borverbindungen scheinen immer zu erfolgen, wenn intermediär durch Protonisierung oder durch die Einwirkung von LEWIS-Säuren eine, meistens labile, Borylidstruktur gebildet werden kann (s. Seite 26) [31,44].

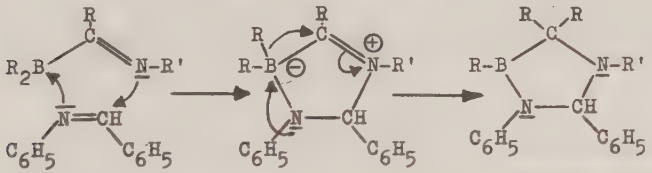
δ) Zur gleichen Zeit, als obige Umsetzungen mit Kohlenmonoxid (Seite 12) durchgeführt wurden, unternahm H. WITTE entsprechende Versuche mit den isoelektronischen Isonitrilen [31].

Diese Untersuchungen gingen von der Überlegung aus, über Heteroatome stabilisierte Borylide darzustellen, etwa im Sinne des 1:1-Addukts XV (bzw. II, Seite 8). Dabei wurde gefunden, daß sich Isonitrile mit Trialkylboranen in einer stürmischen und komplex verlaufenden Reaktion umsetzen. Man erhält als Endprodukte verschieden substituierte 2,5-Diboradihydropyrazine der Struktur XVII und 1,4-Diaza-2,5-dibora-cyclohexane XVIII, die den oben (Seite 12) beschriebenen 2,5-Diboradioxanen entsprechen.



Zum Mechanismus wurde angenommen, daß sich das zunächst gebildete 1:1-Addukt XV unter anionotroper 1-2-Verschiebung eines Alkylrestes des at-Komplexes zu einem Dialkyl-(α-imino-alkyl)-boran XVII isomerisiert, das sichanschließend zum Heterocyclus XVII dimerisiert. Aus der dabei erneut gebildeten at-Komplexstruktur heraus kann thermisch eine weitere der STEVENS-Reaktion analoge Umlagerung angeregt werden, wodurch 1,4-Diaza-2,5-diboracyclohexane der Struktur XVIII erhalten werden.

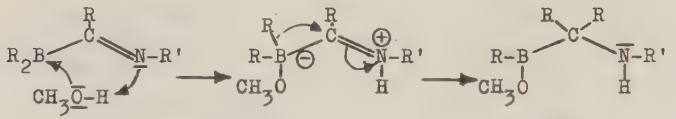
Der vorgeschlagene Mechanismus konnte als gesichert betrachtet werden, als es gelang, den "Pseudo-1,3-Dipol" der Struktur XVI (mit R' = C_6H_5 und R = n-C_4H_9) mit Benzalanilin nach Art einer 1,3-dipolaren Cycloaddition mit einer nochmals nachfolgenden anionotropen Umlagerung als substituiertes 1,3-Diaza-4-bora-cyclopentan XIX abzufangen [32]:



XIX

Außerdem reagieren Dialkyl-(α-iminoalkyl)-borane XVI mit Alkoholen unter at-Komplexbildung und 1-3-Addition, wodurch die Voraussetzungen für eine erneute Umlagerung

gegeben sind und Alkyl-(α-aminoalkyl)-borinsäureester der Struktur **XX** erhalten werden [32]:



XX

J. CASANOVA JR. gelang es, das 1:1-Addukt der Struktur **XV** aus Trimethylboran und tert.-Butylisonitril bei tiefer Temperatur zu isolieren. Bei Raumtemperatur isomerisiert es sich jedoch entsprechend dem obigen Schema unter Bildung der bereits beschriebenen 2,5-Diboradihydropyrazine [34].

Schließlich wurden bei der Verwendung von Triphenylboran bei Raumtemperatur und an der Luft stabile 1:1-Addukte mit Isonitrilen erhalten, die sich zum Teil beim Erhitzen nach Art einer inversen STEVENS-Umlagerung isomerisieren können und durch Dimerisierung ebenfalls 2,5-Diboradihydropyrazine liefern [33].

Die nähere Beschreibung und Untersuchung dieser Triphenylboran-Isonitril-1:1-Addukte als "stabilisierte Borylide" II (s. Seite 8) ist der Gegenstand vorliegender Arbeit. Im folgenden wird die Darstellung einer Reihe unterschiedlicher Addukte beschrieben und deren Eigenschaften und Reaktivität untersucht.

S P E Z I E L L E R T E I L

A. Die 1:1-Addukte aus Triphenylboran und Isonitrilen und deren Reaktivität

I. Die Darstellung der 1:1-Addukte

Bei der Umsetzung von Trialkylboranen mit Isonitrilen in ätherischer Lösung werden nach einem recht stürmischen Reaktionsverlauf substituierte 2,5-Diboradihydropyrazine erhalten [31] (Seite 15).

Triphenylboran dagegen reagiert in Diäthyläther oder Benzol überhaupt nicht mit Isonitrilen. Die Reaktanden können auch nach mehrstündigem Kochen unter Rückfluß unverändert wieder isoliert werden. In Tetrahydrofuran jedoch erfolgt glatte Umsetzung innerhalb weniger Minuten selbst bei - 78°.

Wird die Reaktion unter Eiskühlung durchgeführt, so erhält man unter geringer Wärmetönung als erste Reaktionsprodukte die 1:1-Addukte aus Triphenylboran und Isonitril. Besonders bei der Umsetzung des Phenylisonitrils muß gut gekühlt werden, um eine sofortige Weiterreaktion zu verhindern (s. Seite 19).

$$(C_6H_5)_3B + \overset{\ominus\oplus}{|C\equiv N}-R \longrightarrow (C_6H_5)_3\overset{\ominus}{B}-C\equiv\overset{\oplus}{N}-R$$

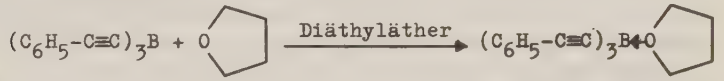
Nach Beendigung der Reaktion beginnen die Addukte beim Abziehen des Lösungsmittels bereits auszukristallisieren. Durch Aufnehmen des Rückstandes mit Methanol wird die Kristallisation vollständig [35].

Die erstaunliche Vorzugsstellung des Tetrahydrofurans als Reaktionsmedium gegenüber Diäthyläther muß auf die größere Basizität des Tetrahydrofurans zurückgeführt werden.

Diesem Basizitätsunterschied entsprechend wurde im System Bortrifluorid - Diäthyläther - Tetrahydrofuran bei 20° eine Gleichgewichtskonstante von K = 32 ± 9 für folgende Ätheratbildung gefunden [36]:

Das reversible Gleichgewicht ist in Richtung auf das stabilere Addukt des nucleophileren cyclischen Äthers verschoben.

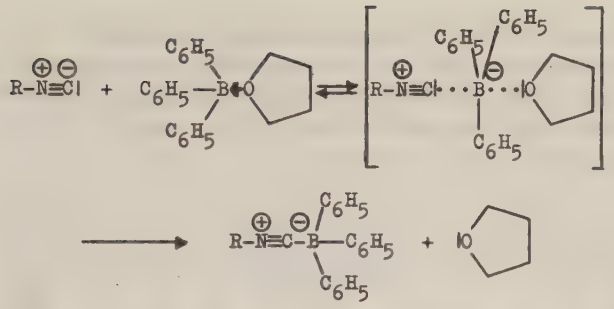
Stabilitätsunterschiede der Ätheraddukte werden auch bei reinen Borkohlenstoffverbindungen beobachtet. Triphenyläthinylboran bildet z. B. in diäthylätherischer Lösung mit Tetrahydrofuran ein bei Raumtemperatur stabiles 1:1-Addukt, das mit Petroläther aus der Lösung zur Kristallisation gebracht werden kann [37]:



Zersetzungspkt.: 80°

Die schwächere LEWIS-Säure Triphenylboran bildet mit THF kein in Substanz stabiles Addukt, in Lösung wird jedoch ein adduktähnliches Solvatationsprodukt vorliegen, entsprechend einer teilweisen Auffüllung des unbesetzten, senkrecht zur Bindungsebene der Phenylreste angeordneten p_z-Orbitals des dreibindigen Bors:

Durch den damit bewirkten Übergang des koplanaren Triphenylborans in eine nahezu tetraedrische Anordnung der Liganden im quasi-vierbindigen Valenzzustand ist die Überlappung der aromatischen π-Orbitale mit dem vierten, durch die Koordination des cyclischen Äthers aufgefüllten Atomorbitals des Bors aufgehoben [38]. Dieses "aktivierte" Triphenylboran bildet nun mit Isonitrilen durch nucleophilen Austausch der Addenden ähnlich einer nucleophilen Substitution zweiter Ordnung die erhaltenen stabilen 1:1-Addukte der Struktur 1:



Diese Aktivierung des Triphenylborans ist notwendig und ausreichend für den Reaktionsablauf. Der weniger nucleophile Diäthyläther ist dazu nicht in der Lage.

II. Eigenschaften und Struktur der 1:1-Addukte

Die dargestellten Addukte der Struktur 1 sind in Tabelle 1 zusammengestellt.

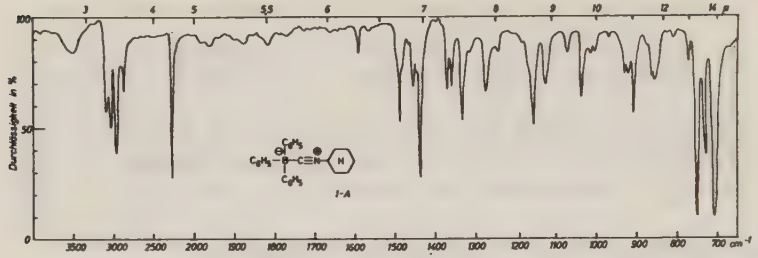
TABELLE 1

	Rest R des Isonitrils	Reakt.-Temp.	Ausbeute (% d.Th.)	Schmp. (Zers.)	ν-C≡N- (cm^{-1})	^{11}B-KMR in ppm
1-A	Cyclohexyl	0°	89	126-28°	2255	+10,5
1-B	Isopropyl	0°	54	105-08°	2265	+10,8
1-C	tert.-Butyl	0°	73	150-55°	2275	+10,9
1-D	n-Butyl	0°	65	94-97°	2255	-
1-E	Phenyl	-78°	52	75-85°	2225	-
1-F	p-Diäthyl-aminophenyl	0°	72	109-11°	2245	-
1-G	Benzhydryl	0°	74	78-82°	2255	-

Die Verbindungen der Struktur 1 sind farblose, gut kristallisierende Stoffe. Sie lösen sich gut in Chloroform, Tetrahydrofuran und Benzol, weniger gut in Äther, kaum in Petroläther, Alkoholen oder Wasser.

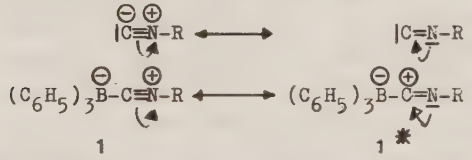
Die Verbindungen 1-A bis 1-C sind an der Luft unbeschränkt beständig, 1-D zersetzt sich im Laufe mehrerer Monate merklich, 1-G ist einige Wochen haltbar, 1-E und 1-F schließlich zerfließen innerhalb von Tagen zu braunen, zerfließlichen Massen.

Die Struktur 1 ergibt sich neben der Elementaranalyse aus den thermoelektrisch bestimmten Molekulargewichten und einer scharfen und intensiven Absorptionsbande im Infraroten bei 2225 - 2275 cm^{-1} für die -C≡N-Bindung.



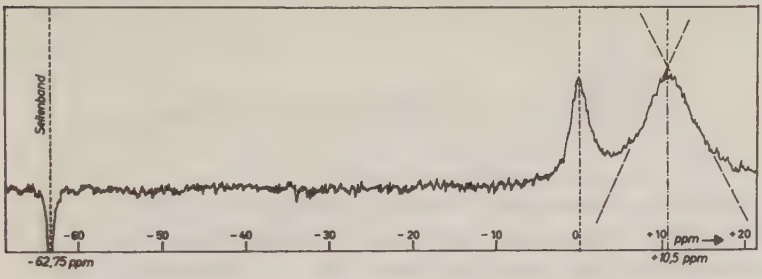
IR-Spektrum des Triphenylboran-Cyclohexylisonitril-Addukts 1-A (KBr)

Diese gegenüber den eingesetzten Isonitrilen um 110 bis 120 cm^{-1} hypsochrom verschobene Absorptionslage spricht für einen wesentlich ausgeprägteren Dreifachbindungscharakter der -C≡N-Bindung in Struktur 1 als in den freien Isonitrilen ($\nu_{-N\equiv C}$: 2117 bis 2146 cm^{-1} [39]).



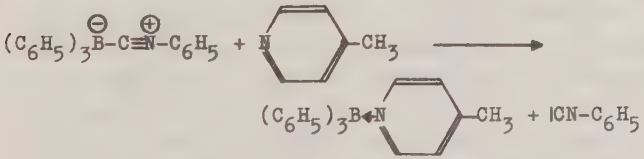
Der borylidartigen mesomeren Grenzform 1* ist danach in den 1:1-Addukten nur ein geringes Gewicht zuzuschreiben, am ehesten noch bei R gleich Phenyl mit der langwelligsten Absorption bei 2225 cm^{-1} für die Dreifachbindung. Bei diesem Addukt ist auch tatsächlich durch Erwärmen eine anionotrope "Borylid"-Umlagerung leicht zu erreichen (vergl. Abschnitt A/IV).

Die chemische Verschiebung in den ^{11}Borkernresonanzspektren von 1-A , 1-B und 1-C von δ = + 10 bis + 11 ppm gegenüber Borfluoridätherat (s. Tab. 1, S. 19) als äußeren Standard entsprechen der Vierbindigkeit des Bors in den 1:1-Addukten. Das vergleichbare Tetraphenylboratanion zeigt in Acetonitril eine chemische Verschiebung des ^{11}B-Resonanz-Signals von δ = + 6,3 ppm [40].



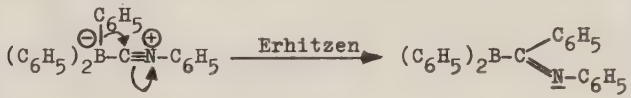
^{11}B-KMR-Spektrum von 1-A in Benzol

Die Addukte der aliphatischen Isonitrile 1-A bis 1-D und 1-G zerfallen beim Schmelzpunkt in die Ausgangskomponenten, so daß der typische Isonitrilgeruch festzustellen ist. Aus den Addukten 1-A und 1-E konnte die Isonitrilkomponente strukturbeweisend mit γ-Picolin als Triphenylboranfänger [41] verdrängt werden: 1-A lieferte bei 130° in γ-Picolin das Triphenylboran-γ-Picolin-Addukt vom Schmp. 175 - 77° (Zers.) mit 77 % Ausbeute. Aus 1-E bildete sich in benzolischer Lösung dasselbe Addukt schon bei Raumtemperatur in 68-prozentiger Ausbeute unter geringer Wärmetönung.



III. Die thermische Stabilität der 1:1-Addukte

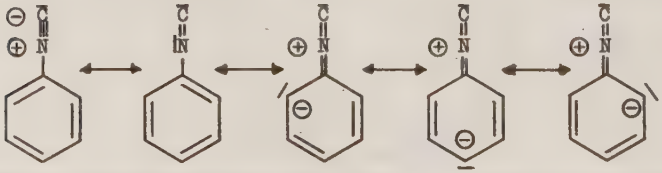
Abhängig von der Festigkeit der Addukt-Bindung mußte beim Erhitzen einmal mit einer Rückspaltung in die Ausgangsprodukte und zum anderen - sofern die B-C-Bindung genügend fest war - mit der thermisch anregbaren anionotropen Umlagerung eines Phenylrestes vom vierbindigen Bor zum Isonitrilkohlenstoffatom in Form einer Borylidstabilisierungsreaktion gerechnet werden:



1 2

Die Festigkeit der B-C-Bindung hängt unter Beibehaltung des Triphenylboran-Restes weitgehend vom Rest R des Isonitrils ab. Sperrige Reste R, z. B. Benzhydryl, verhindern sterisch die ideale tetraedrische Anordnung der Liganden am vierbindigen Bor und verringern so die Stabilität der Addukte. Außerdem werden die nucleophilen Eigenschaften der Isonitrilgruppe erheblich von der elektronischen Struktur des Restes R beeinflußt. So zeigen aliphatische Isonitrile stärker nucleophile Eigenschaften als aromatische:

Die π-Elektronen der |C=N-Mehrfachbindung treten im Sinne einer Verminderung der Elektronendichte an der Isonitrilfunktion mit dem π-Elektronensystem eines aromatischen Rests in Wechselwirkung, wie durch folgende klassische Resonanzgrenzformeln dargestellt werden kann:

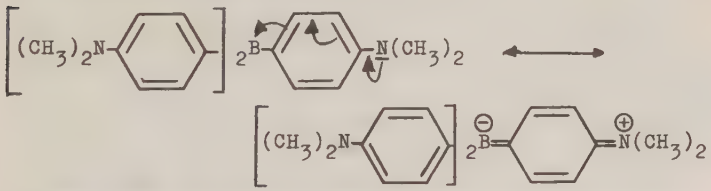


Das ist gleichbedeutend mit einer Verringerung der Bindungsordnung für die |C≡N-Mehrfachbindung, die sich auch

in der Tat in der mit durchschnittlich um 20 cm^{-1} nach kleineren Wellenzahlen verschobenen IR-Absorption der atomatischen gegenüber den aliphatischen Isonitrilen kundtut (s. Tab. 1, S. 19) [39].

Diesen Überlegungen entspricht es, daß Triphenylboran mit dem noch weniger nucleophilen p-Nitrophenylisonitril zwar bei - 78° in THF ein gelbliches, wohl kristallisiertes Addukt bildet, das jedoch bereits beim Auftauen wieder in die Komponenten zerfällt und somit nicht isoliert werden kann.

Die Stabilität der 1:1-Addukte wird schließlich auch durch Substituenten am Triphenylboran beeinflußt. Elektronendonator-Gruppen, wie die p-Dimethylaminogruppen im Boranalogon des Kristallvioletts [42], füllen die Elektronenlücke des dreibindigen Bors unter Beibehaltung der planaren Anordnung der Liganden teilweise auf, was einer verminderten LEWIS-Acidität am Bor entspricht:



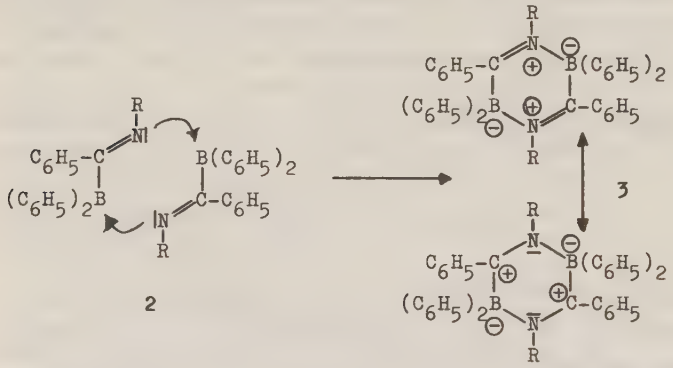
Das äußert sich wiederum in einer verminderten Reaktivität gegenüber Isonitrilen zur Bildung von 1:1-Addukten.

Gibt man nämlich Tris-p-dimethylaminophenyl-boran mit Phenylisonitril in THF zusammen, erfolgt keinerlei Reaktion. Setzt man das geringfügig nucleophilere Cyclohexylisonitril ein, so erzielt man bei Raumtemperatur ebenfalls keine, durch mehrstündiges Kochen am Rückfluß eine annehmbare Umsetzung. Aus der Reaktionsmischung ist allerdings kein 1:1-Addukt zu isolieren. Man erhält statt dessen bereits das durch Umlagerung und Dimerisierung entstandene substituierte 2,5-Diboradihydropyrazin 3-H (s. Seite 26).

IV. Die thermische Umlagerung der 1:1-Addukte 1

Eine anionische 1-2-Verschiebung eines Phenylrestes im Sinne einer Borylidstabilisierungsreaktion, vergleichbar mit der STEVENS-Umlagerung bei den Stickstoffyliden konnte bei dreien der dargestellten 1:1-Addukte 1 erreicht werden. Dazu mußten sie nur etwa zum Schmelzpunkt trocken erhitzt werden (1-A als Sonderfall auf etwa 150° im Einschlußrohr). In Lösung lagen die Ausbeuten wesentlich niedriger.

Das entstehende N-substituierte α-Iminobenzyl-diphenylboran 2 (Formel s. Seite 22) ist monomer nicht beständig und dimerisiert sich unter intermolekularer Absättigung der Säuren- bzw. Basenfunktionen nach LEWIS in jeweils 1-3-Stellung:



Es entsteht ein Sechsringheterocyclus, der als substituiertes 2,5-Diboradihydropyrazin mit doppelter innerer Salzstruktur zu bezeichnen ist.

V. Struktur und Eigenschaften der 2,5-Diboradihydropyrazine

Die in teilweise guten Ausbeuten dargestellten Verbindungen der Struktur 3 sind in der nachfolgenden Tabelle 2 zusammengestellt.

TABELLE 2

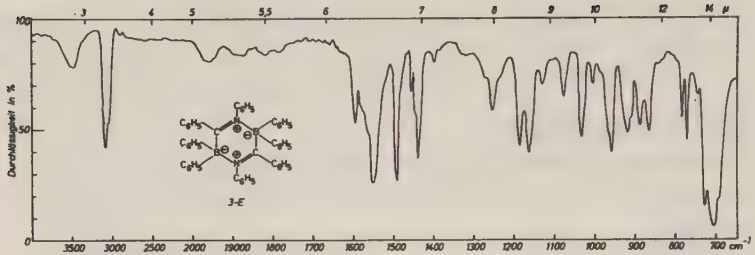
	Rest R des Isonitrils	Reakt.-Temp.	Ausbeute (% d.Th.)	Schmp. (Zers.)	$\nu_{C=\overset{\oplus}{N}}$ (cm^{-1})	MG gef. (ber.)	^{11}B-KMR in ppm
	Mit Triphenylboran:						
3-A	Cyclohexyl	150°	22	339-41°	1608	709 (702)	+0,9
3-E	Phenyl	80-90°	72 (18)	285-88°	1548	678 (690)	-
3-F	p-Diäthyl-aminophenyl	110°	89	275-80°	1552	827 (825)	0,0
	Mit Tris-p-dimethylaminophenylboran:						
3-H	Cyclohexyl	40°	45	293-96°	1515	931 (961)	-

Die Verbindungen 3-A, 3-E und 3-F sind an der Luft unbeschränkt haltbar. Sie lösen sich mäßig in kaltem, gut in heißem Benzol oder Chloroform. In Petroläther und sehr polaren Solventien sind sie unlöslich. 3-F ist im Gegensatz zu den farblosen Stoffen 3-A und 3-E schwach gelb gefärbt und zeigt unter der Analysenlampe eine ungemein starke, gelbe Fluoreszenz. Es bildet in benzolischer Lösung mit trockenem Chlorwasserstoff ein farbloses Hydrochlorid, das an der Luft bereits nach einigen Stunden unter Rückbildung von 3-F hydrolysiert ist. Die Diäthylaminogruppen am heterocyclischen Ringsystem besitzen also nur geringe Basizität.

Die Struktur der Verbindungen 3 ergibt sich aus den thermoelektrisch bestimmten Molekulargewichten in Verbindung mit den Elementaranalysen und dem chemischen Abbau. Das vierbindige Bor wird durch die chemische Verschiebung der Signale in den ^{11}B-KMR-Spektren belegt. 3-A liefert ein Signal bei δ = + 0,9 ppm, 3-F ein Signal bei δ = 0,0 ppm bezogen auf Borfluoridätherat.

Im IR fehlt die für die 1:1-Addukte charakteristische Bande bei ca. 2250 cm^{-1}; dafür tritt zwischen 1510 und 1612 cm^{-1} eine neue, breite Absorption auf, die der

$\overset{\oplus}{C}{=}\overset{\oplus}{N}$ -Gruppe zuzuordnen ist [31].



IR-Spektrum des Octaphenyl-2,5-diboradihydropyrazins 3-E (KBr)

Beim Versuch eines chemischen Abbaus als Strukturbeweis blieb die Einwirkung von 50-prozentiger Natronlauge, von 50-prozentiger Schwefelsäure und von alkalischer Perhydrollösung ohne jede Wirkung. Nur mit dem bereits beim chemischen Strukturbeweis der Alkyl-2,5-diboradihydropyrazine erfolgreich erprobten Oxydationsmittel Chromyltrichloracetat [43] in Tetrachlorkohlenstoff konnte das Ringsystem 3-E gespalten werden. Es wurde Benzophenon mit 48 % Ausbeute erhalten, neben geringen Mengen (5 % als Hydrochlorid) Anilin und Spuren von Benzoesäure, die gaschromatographisch als Methylester nachgewiesen wurden.

An sich wird beim Abbau von 3-E Benzoesäure erwartet. Durch das stark saure Oxydationsmittel jedoch wird während des Abbaus eine weitere anionische Umlagerung eines Phenylrestes bewirkt, so daß als Hauptabbauprodukt Benzophenon erhalten wird (vergl. Seite 13). Beim entsprechenden Abbau der Alkyl-2,5-diboradihydropyrazine wurden Dialkylketone erhalten [31]. Allein die Einwirkung von $AlCl_3$ als LEWIS-Säure auf die Alkylderivate bewirkt eine ähnliche Umlagerung unter Ringverengung [44].

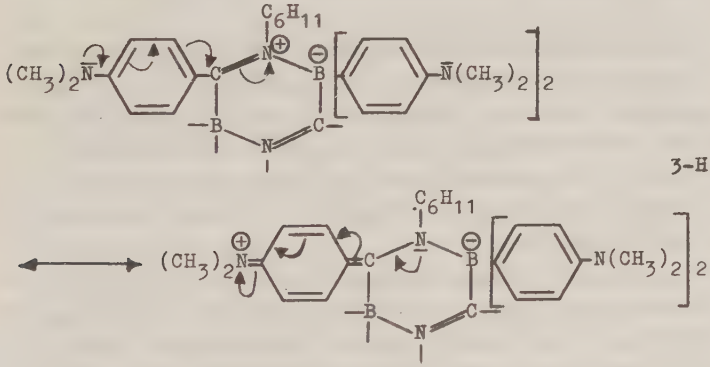
VI. Die Umsetzung von Tris-p-dimethylaminophenylboran mit Isonitrilen

Die Verbindung 3-H entsteht aus Cyclohexylisonitril und Tris-p-dimethylaminophenylboran beim mehrstündigen Kochen

unter Rückfluß in Tetrahydrofuran mit 45 % Ausbeute. Es gelingt nicht, das zuerst entstehende 1:1-Addukt (1-H) zu isolieren. Wie auf Seite 23 ausgeführt, ist die nucleophile Addition des Isonitrils an der durch Rückkoordination blockierten Elektronenlücke am Bor erschwert. Kommt es jedoch durch thermische Anregung zu einer Anlagerung, dann erfolgt sogleich die anionotrope Umlagerung zum α-Iminoboran (2-H), das sich in der gewohnten Weise zu 3-H dimerisiert (Seite 24).

Die intermediäre 1:1-Adduktbildung ist in diesem Fall der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion.

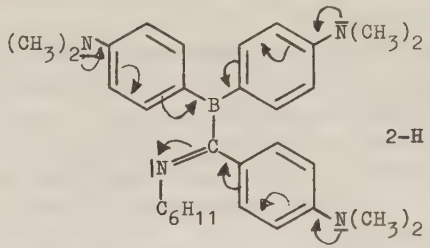
Die Struktur des Reaktionsproduktes 3-H wurde wie oben durch die Verbindung der Molekulargewichtsbestimmung mit der Verbrennungsanalyse und durch die IR-spektroskopischen Daten belegt. Die Absorptionsbande für die $\overset{\oplus}{C{=}N}$ -Gruppe liegt bei 3-H besonders weit bathochrom verschoben. Das beruht auf der Minderung der Bindungsordnung der C=N-Doppelbindung durch die p-ständigen Dimethylaminogruppen im Sinne folgender mesomerer Grenzformeln (Teilformeln):



3-H

In der α-Iminoboranzwischenstufe 2-H bewirkt die p-ständige Dimethylaminogruppe durch Resonanz eine Verstärkung der nucleophilen Eigenschaften des Azomethinstickstoffs, doch mit gleicher Wirkung eine doppelte Desaktivierung der LEWIS-Säureeigenschaften der zu addierenden dreibindigen

Borgruppierung, wie es durch Pfeile angedeutet wird:



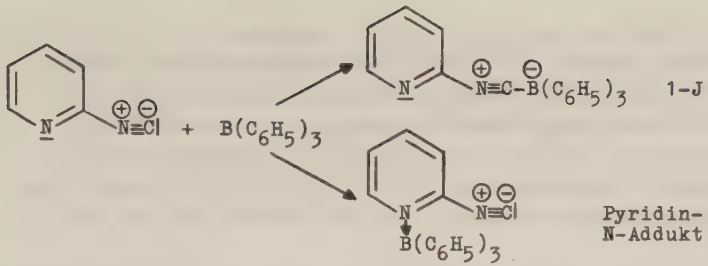
2-H

Tatsächlich erweist sich 3-H als erheblich unbeständiger als 3-A , 3-E oder 3-F, d. h. die B-N-Bindung ist erwartungsgemäß schwächer ausgebildet: die farblose Verbindung 3-H verfärbt sich an der Luft, vor allem im Sonnenlicht grau-violett. Unsaubere Proben zerfallen im Laufe von Tagen zu einer grauschwarzen Masse. Auch bei der thermoelektrischen Molekulargewichtsbestimmung erhält man bei der gleichen Probe laufend sinkende Molekulargewichtswerte, was durch eine Zunahme der Anzahl der gelösten Teilchen im gleichen Lösungsvolumen verursacht wird [45]. Das bedeutet aber, daß Verbindung 3-H in chloroformischer Lösung in kleinere Bruckstücke zerfällt.

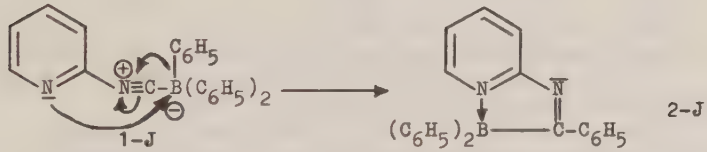
VII. Die Umsetzung von Triphenylboran mit α-Pyridylisonitril

Versuche zum Abfangen der Zwischenstufe 2 mit γ-Picolin als LEWIS-Base zur Blockierung der Elektronenlücke am dreibindigen Bor schlugen fehl (s. Seite 21). Vor der anionotropen Phenylumlagerung der eingesetzten 1:1-Addukte zu 2 wurden die Isonitrile nucleophil durch die LEWIS-Base vom Bor verdrängt.

Die gegenüber Triphenylboran ambidente Verbindung α-Pyridylisonitril mußte demnach in einer Art Konkurrenzreaktion zwei verschiedene Addukte bilden können, entweder das Isontriladdukt 1-J oder das Pyridin-N-Addukt:



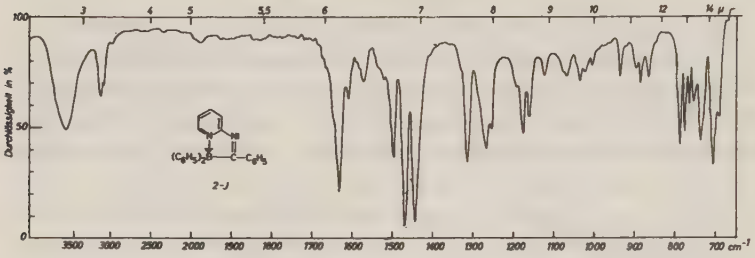
Von 1-J konnte erwartet werden, daß sich der Pyridinstickstoff nach einer möglichen anionotropen Phenylwanderung wegen der 1-5-Stellung zum Bor durch die spannungsfreie Bildung eines Fünfringes in die Elektronenlücke einschieben würde unter Bildung von 2-J.



Das bisher nicht beschriebene α-Pyridylisonitril wurde dargestellt [46] und mit Triphenylboran in THF umgesetzt. Obwohl der Pyridylrest als aromatischer Elektronenmangelheterocyclus die nucleophilen Eigenschaften der Isonitrilgruppe im Vergleich zum Phenylisonitril noch weiter herabsetzt, erfolgt bereits bei - 20° glatte Umsetzung.

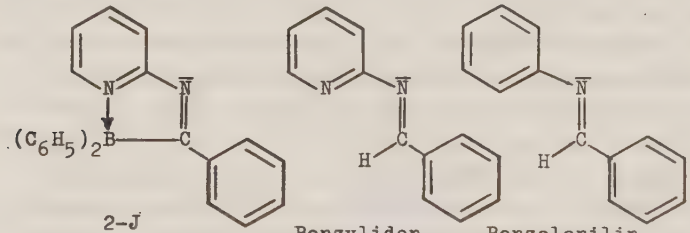
Als Reaktionsprodukt erhielt man eine schwach gelbe, gut kristallisierende Verbindung vom Schmp. 215 - 20°, die überraschenderweise im IR bei 2100 bis 2300 cm^{-1} keine Absorption für eine -C≡N-Dreifachbindung zeigte. Sie war also keines der beiden formulierten 1:1-Addukte. Vielmehr hatte sich bereits unter 0° aus der zunächst entstandenen Verbindung 1-J die monomere Verbindung 2-J gebildet. Der noch stärker als der Phenylrest elektronenziehende Pyridylrest ermöglicht also bereits bei dieser Temperatur eine anionotrope 1-2-Verschiebung eines Phenylrestes. Die Verbindung 2-J zeigt bei 1620 cm^{-1} die intensive Absorption

der >C=N-Gruppe. Die Bandenlage beweist die Azomethinstruktur, bei der die >C=N-Doppelbindung wie beim Benzalanilin z. B. mit den Resten in Konjugation steht. Diese Absorptionslage der Azomethingruppe des Monomeren (2-J) ist schon von der Struktur her mit der bathochrom verschobenen Absorptionslage der >C=N⊕<-Gruppe der dimeren 2,5-Diboradihydropyrazine nicht zu vergleichen. (Seite 25).



IR-Spektrum der monomeren Verbindung 2-J (KBr)

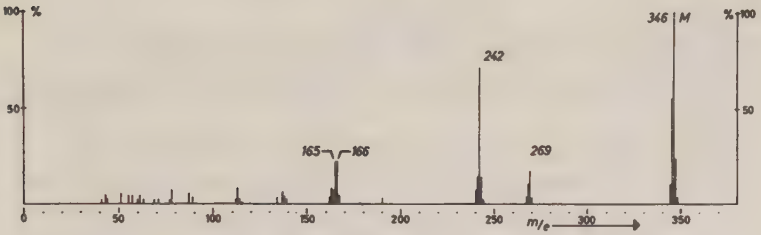
Entsprechend der geringen Beeinflußung der Bandenlage der >C=N-Doppelbindung durch nicht zur Konjugation befähigte Reste am Benzylidenkohlenstoffatom ist in 2-J die Diphenylborgruppe für die IR-Absorption ohne sichtbaren Einfluß [47]:



$\nu_{>C=N-}$: 1620 cm^{-1} 1622 cm^{-1} 1626 cm^{-1}

Im signalarmen Massenspektrum der Verbindung 2-J ist die Molekülspitze M bei m/e = 346 (100 %) am stärksten ausgebildet. Die Spitze bei m/e = 269 (mit etwa

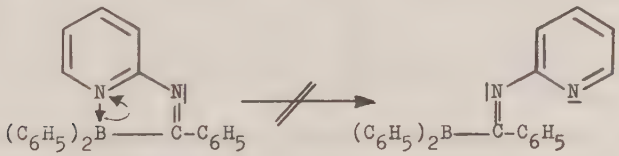
20 % der M-Spitzenintensität) entspricht einem Ion der Masse M - C_6H_5, die bei m/e = 242 (71 %) einer Masse von M - (C_6H_5 + HCN) und die bei m/e = 166 (22 %) einer von M - (C_6H_5 + C_6H_5-CN). Das Signal bei M/e = 165 (22 %) muß den Diphenylborkation C_6H_5-B-C_6H_5 zugeschrieben werden [61].



Massenspektrum der monomeren Verbindung 2-J

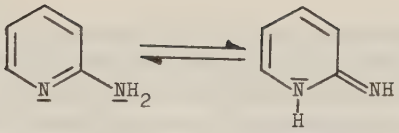
Thermoelektrisch wurde für das Molekulargewicht von 2-J ein Wert von 340 gefunden. Bei der Hydrolyse von 2-J in 50-prozentiger Schwefelsäure erhielt man geringe Mengen an Benzophenon (8 % als DNP) und 24 % d. Th. Triphenylboroxol.

Die Erwartung wurde nicht erfüllt, daß bei 2-J die innere Blockierung bei höheren Temperaturen im Sinne des folgenden Schemas unter Freigabe des Pseudo-1-3-Dipols 2, [32] der nachfolgend zu einem 2,5-Diboradihydropyrazin 3 dimerisieren sollte, aufgehoben werden könnte:

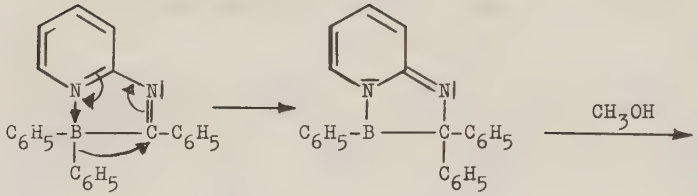


2-J 2

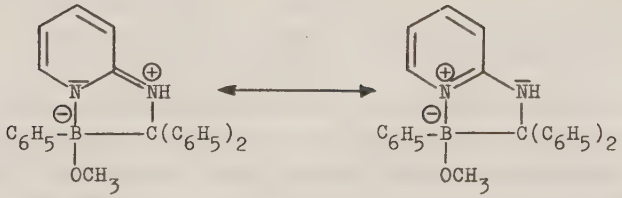
Statt dessen geht die Struktur 2-J bei ca. 250° durch erneute anionotrope Umlagerung eines Phenylrestes irreversibel von einem α-Aminopyridin- in ein α-Iminopyridonsystem über.



α-Aminopyridin α-Iminopyridon



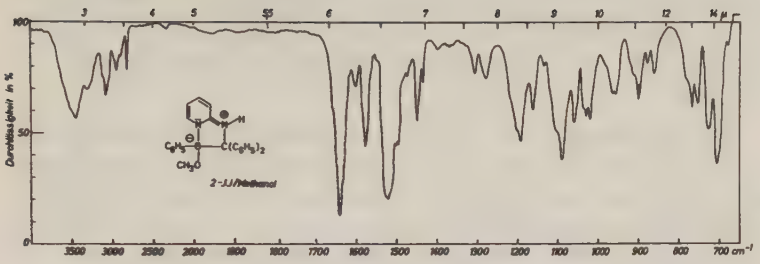
2-J 2-JJ



2-JJ/Methanol

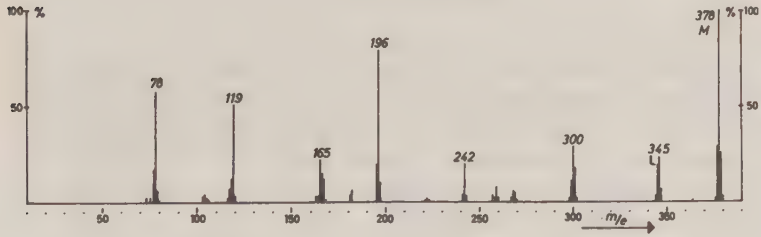
Verbindung 2-JJ wird in Gegenwart von Methanol als luftstabile, farblose Substanz in Form eines definierten Methanol-Monoaddukts "2-JJ/Methanol" erhalten. Die Reaktionsfreudigkeit von 2-JJ gegenüber Alkoholen ist zu erwarten, da Aminoborane allgemein glatt mit Alkoholen wie folgt reagieren [49]:

Die cyclisch konjugierte Aminoboranstruktur von 2-JJ verhindert allerdings eine vollständige Methanolyse, da das Proton von der zum Bor γ-ständigen Stickstoffgruppe übernommen wird unter Bildung eines resonanzstabilisierten Kations.



IR-Spektrum der Verbindung 2-JJ/Methanol (KBr)

Im IR-Spektrum von 2-JJ/Methanol ist bei 2820 cm^{-1} die der $=\overset{\oplus}{\underset{|}{N}}-H$-Streckschwingung entsprechende Absorption festzustellen [50]. Die beiden intensiven Banden bei 1640 cm^{-1} und 1525 cm^{-1} sind der symmetrischen und asymmetrischen Streckschwingungsfrequenz der $>N-\overset{\oplus}{\underset{|}{C}}=N-$-Gruppe zuzuordnen [51]. Bei 1090 cm^{-1} findet sich die O-Methyl-Streckschwingungsbande. Für die "at"-Komplexbildung am Bor spricht das Fehlen jeglicher B-N-Bande, die für das System von 2-JJ im Bereich von 1300 bis 1400 cm^{-1} mit großer Intensität zu erwarten wäre [52].



Massenspektrum der Verbindung 2-JJ/Methanol

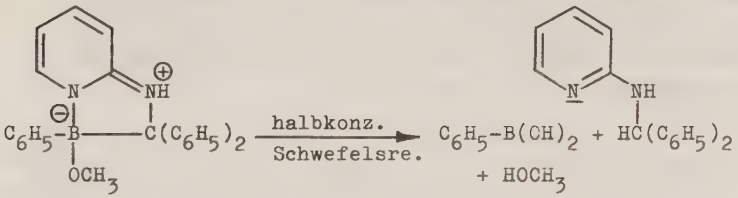
Im Massenspektrum der Verbindung 2-JJ/Methanol ist die Molekülspitze M bei m/e = 378 (100 %) das intensivste Signal. Bei m/e = 346 (23 %) liegt der Peak für M - CH_3OH (Molekülspitze M von 2-J!), bei m/e = 300 (29 %) die Spitze

für M - (C_6H_5 + H) bzw. für M minus ein Pyridinfragment der Formel C_5H_4N. Bei m/e = 259 (8 %) erscheint das Signal für M - CH_3O-B-C_6H_5, bei m/e = 269 (6 %) das für M - (C_6H_5 + CH_3OH), bei m/e = 242 (20 %) das für M - (C_6H_5 + HCN + CH_3OH).

Die Spitze bei m/e = 78 (57 %) kann dem Pyridinfragmention $C_5H_4N^{\oplus}$, die bei m/e = 119 (48 %) der Gruppe CH_3O-$B^{\oplus}$-C_6H_5 und die Spitze bei 196 (79 %) einem Ion der Masse M - (C_6H_5 + HCN + C_5H_4N) zugeschrieben werden.

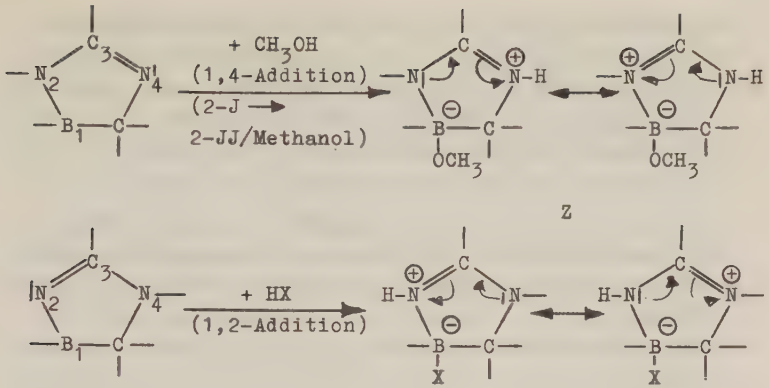
Neben den Absorptionsbanden im IR und dem im Massenspektrum gefundenen Molekulargewicht von 378 für 2-JJ/Methanol sind die Elementaranalyse und der chemische Abbau zu bekannten Stoffen strukturbeweisend.

Die Hydrolyse von 2-JJ/Methanol mit 50-prozentiger Schwefelsäure lieferte durch Protonolyse der B-C-Bindung mit 57 % Ausbeute α-Pyridylbenzhydrylamin und mit 36 % Ausbeute Phenylboronsäure in Form von Triphenylboroxol.



Das erhaltene Triphenylboroxol besitzt keine Beweiskraft für die ursprüngliche Struktur des borhaltigen Teils der abgebauten Verbindung, da sowohl Tetraphenylborate, wie Triphenylbor und Diphenylborgruppierungen bei der Einwirkung von halbkonz. Schwefelsäure unter N_2 zu Phenylboronsäure protonolysiert werden [55].

Das der Verbindung 2-JJ/Methanol entsprechende Grundsystem Z bildet sich offenbar sehr leicht, wie die auch in unserem Arbeitskreis aufgefundenen Additionen von Wasser, Alkoholen oder sogar Blausäure an Borheterocyclen unter Bildung dieses Systems Z zeigt [53,54]:



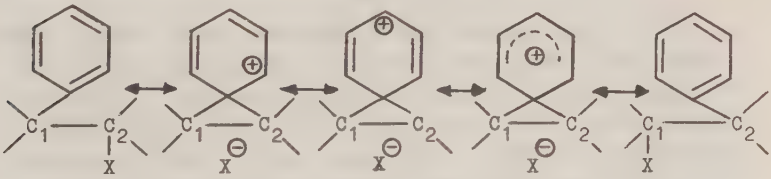
bei X = -OH [54], -OR [54], -CN [53]

VIII. Zum Chemismus der anionotropen Phenylumlagerung

Die möglichen Mechanismen der anionotropen Alkylwanderung bei "Trialkylboryliden" wurden bereits auf Seite 9 ff in Anlehnung an den Mechanismus der STEVENS-Umlagerung diskutiert.

Den besten Einblick in das Geschehen dürfte man hier wie dort durch die Verwendung optisch aktiver Verbindungen erhalten. Untersuchungen dieser Art sind jedoch bisher in der Borreihe nicht bekannt geworden.

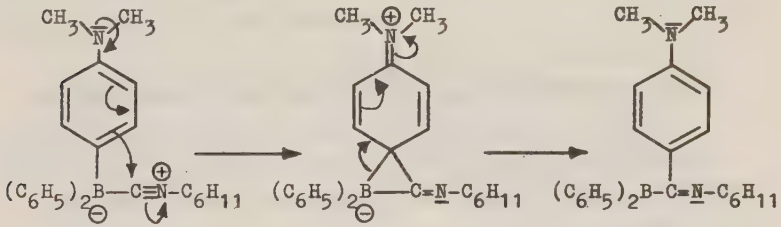
Bei der anionotropen Umlagerung in der Arylreihe ist neben den für die Alkylreihe zu diskutierenden Möglichkeiten auch die Ausbildung eines Phenoniumübergangszustandes in Betracht zu ziehen [56].



Derartige geordnete Übergangszustände machen sich nicht nur in einer möglichen Konfigurationserhaltung bzw. -umkehr bei den Reaktionsprodukten bemerkbar, sondern auch

die Geschwindigkeit einer anionotropen Phenylumlagerung ist stark davon abhängig, ob ein Phenoniumübergangszustand leicht erreicht oder überhaupt durchlaufen wird. Elektronegative Substituenten erleichtern besonders in p-Stellung diesen Übergangszustand durch zusätzliche Stabilisierung der positiven Ladung.

Die in dieser Arbeit untersuchte anionotrope Phenylumlagerung als "Borylidstabilisierungsreaktion" wird nun durch p-ständige Dimethylaminogruppen erleichtert, d. h. p-Dimethylaminophenyl- wird bereits wenig über Raumtemperatur, unsubstituiertes Phenyl erst bei etwa 80 bis 100° umgelagert.



1-H 1-H 2-H

Die Ausbildung des Phenoniumübergangszustands ist darüberhinaus abhängig von der mehr oder weniger leichten "Verschiebbarkeit" eines π-Elektronenpaares der Nitriliumdreifachbindung zum Stickstoff hin bei einem intramolekularen nucleophilen Angriff auf das Nitriliumkohlenstoffatom.

Diese unterschiedliche "Verschiebbarkeit der π-Elektronen entspricht einer guten oder schlechten Abgangsgruppe $X^{\ominus}$ im obigen Schema (Seite 35). Dabei kann das 1:1-Addukt der Struktur 1 im nicht angeregten Zustand durchaus als inneres Nitriliumsalz vorliegen, wie die IR-Absorptionsbanden für die Dreifachbindung auch tatsächlich ergeben (Seite 19 und 20).

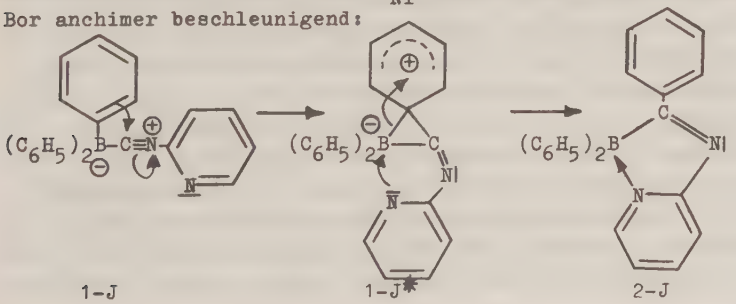
Die Verschiebbarkeit der π-Elektronen zum Übergangszustand ist ihrerseits wieder eine Folge der elektronenanziehenden bzw. elektronendrückenden Eigenschaften des Restes R der Isonitrile. Diese differenzierte Verschiebbarkeit ist bei den hier durchgeführten Umlagerungsreaktionen experimentell festzustellen:

Die Addukte 1 mit aliphatischen, d. h. eher elektronendrückenden Resten, können nicht oder nur unter extremen Bedingungen und in schlechter Ausbeute (Ausbeute bei R = Cyclohexyl bei 150° im Einschlußrohr: 22 %), während Addukte mit elektronenanziehenden Resten wie Phenyl-, p-Diäthylaminophenyl oder gar α-Pyridyl ausgesprochen leicht umgelagert werden.

Schwache nucleophile Eigenschaften des Isonitrils gegenüber Triphenylboran entsprechen also einer leichten Verschiebbarkeit der $-C\equiv\overset{\oplus}{N}-$-Mehrfachbindungselektronen im für die anionotrope Umlagerung gewünschten Sinn.

Dies erklärt auch die sich anscheinend widersprechenden Tatsachen, daß die bei Normalbedingungen am stabilsten Addukte 1 in der Hitze wieder ohne Umlagerung zerfallen, die unbeständigen jedoch beim Erhitzen in guten Ausbeuten umlagern und anschließend dimerisieren.

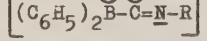
Der α-Pyridylrest als Spezialfall begünstigt als aromatischer Elektronenmangelheterocyclus am stärksten die Bildung des Phenoniumübergangszustandes. Zudem wirkt der Pyridinstickstoff beim Übergangszustand 1-J* als Nachbargruppe im Sinne einer S_{Ni}-Reaktion am vierbindigen Bor anchimer beschleunigend:



1-J 1-J* 2-J

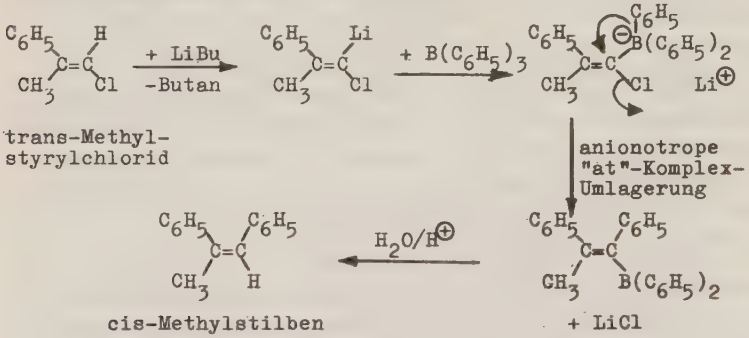
Wegen dieser doppelten Aktivierung erfolgt die Umlagerung in diesem Fall bereits bei -20°.

Ein Phenoniumübergangszustand bei der anionotropen 1-2-Verschiebung eines Phenylreste bei den Addukten 1 zu Verbindungen der Struktur 2 ist durch diese Untersuchungen sehr wahrscheinlich geworden. Das bedeutet aber gleichzeitig, daß eine echte Borylidstufe im Sinne von 1* bei der Umlagerung nicht durchlaufen wird.



1*

Der als synchron zu bezeichnende Ablauf der hier durchführten Umlagerungen entspricht vollkommen den Folgerungen aus der folgenden von KÖBRICH und MERKLE gefundenen Stabilisierungsreaktion von at-Komplexen aus Triphenylboran und Lithiumcarbenoiden [24]:



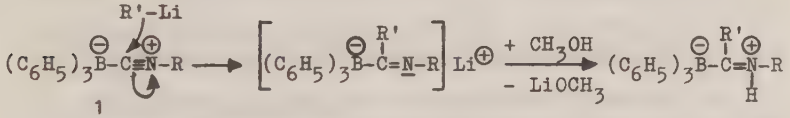
Aus trans-Methylstyrylchlorid wird über das trans-Lithiumcarbenoid mit Triphenylboran der abgebildete "at"-Komplex gebildet, aus dem nach der spontan ablaufenden Umlagerung durch Hydrolyse 99 % reines cis-Methylstilben in 65 % Ausbeute erhalten. Das Ergebnis kann mit einem Synchronmechanismus über einen Phenoniumübergangszustand erklärt werden. Beim Auftreten eines freien Borylids, bei dem die Gruppen an der B-C-Bindung gegeneinander frei drehbar wären, müßten als Endprodukte anstelle des reinen cis-Isomeren ein Gemisch der isomeren Methylstilbene gebildet werden.

B. Umsetzungen der 1:1-Addukte 1 mit lithiumorganischen Reagenzien

I. Die Triphenylboranaddukte des Isopropyl- und Cyclohexylisonitrils 1-A und 1-B

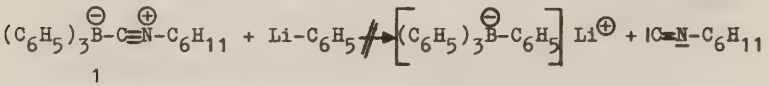
1.) Alkoholyse bzw. Hydrolyseprodukte; die Darstellung der Verbindungen 4-A und 4-B

Auf Grund des Ergebnisses, daß bei den 1:1-Addukten 1 unter entsprechenden Bedingungen eine anionotrope Umlagerung eines Phenylrestes zum Isonitrilkohlenstoff zu erreichen ist, wurden die Addukte 1 mit lithiumorganischen Reagenzien umgesetzt. Man erwartete eine nucleophile Alkylierung [58] am offensichtlich elektrophilen α-Kohlenstoffatom, wie nachstehend skizziert:



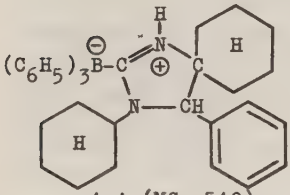
Als Ausgangsverbindung schien das bequem in größeren Mengen darstellbare Addukt des Cyclohexylisonitrils 1-A geeignet. Es wurde in Tetrahydrofuran mit äquimolaren Mengen Li-butyl, -phenyl und -p-dimethylaminophenyl zur Reaktion gebracht, und die erhaltenen orange-gelben, roten bzw. permanganatfarbenen Reaktionslösungen nach kurzer Zeit mit Methanol oder wenig Wasser zersetzt. Bei allen drei Versuchen kristallisierte nach einiger Zeit die g l e i c h e farblose, borhaltige Verbindung aus. Wegen der Identität der Produkte konnte der verschiedene Rest R' der lithiumorganischen Verbindung in den Reaktionsprodukten nicht enthalten sein, vielmehr mußte das Produkt (4-A) aus Addukt 1 nach einer allgemein basenkatalysierten Reaktion entstanden sein. Das Triphenylboranaddukt 1-B aus Isopropylisonitril ergab bei der Umsetzung mit Li-phenyl ein entsprechendes Produkt 4-B. Eine Verdrängung des Isonitrils aus den Addukten durch das Phenylanion konnte ausgeschlossen werden, da mit $K^{\oplus}$-Ionen

kein schwerlösliches Kalium-tetraphenyloborat erhalten werden konnte [59]:

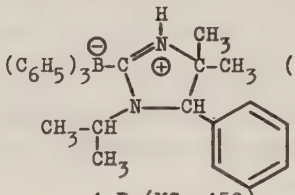


1

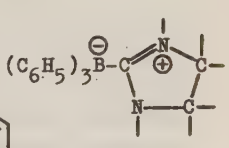
Für die aus 1-A und 1-B erhaltenen Verbindungen wurden schließlich folgende Strukturen 4-A und 4-B vorgeschlagen:



4-A (MG: 540)



4-B (MG: 459)



4

Der Grundkörper 4 der Verbindungen 4-A und 4-B ist als ein 2-(Δ^2-Imidazolinium)-triphenylborat zu bezeichnen.

Die farblosen Verbindungen 4-A (Ausbeute 78 %) und 4-B (59 %) sind an der Luft unbegrenzt beständige Körper. Sie lösen sich mäßig gut in Chloroform, Benzol und THF, nicht in Petroläther, Alkoholen oder Wasser bzw. verd. Lauge oder Säure.

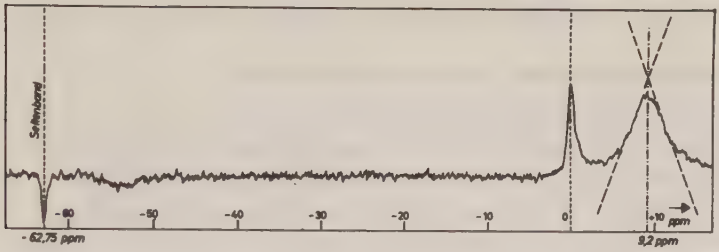
2.) Die Struktur der Alkoholyseprodukte 4-A und 4-B

a) Reaktionsnebenprodukte und ^{11}B-KMR-Spektrum

Nach den Ergebnissen der Verbrennungsanalyse und den thermoelektrisch bestimmten Molekulargewichten ($MG_{gef.}$ für 4-A: 536 und 4-B: 454) mußte die allgemein basenkatalysierte Reaktion der Addukte 1 aus einer Dimerisierung mit gleichzeitiger Abspaltung jeweils eines Diphenylborrestes $(C_6H_5)_2B$- bestehen. Tatsächlich konnte nach entsprechender Aufarbeitung der Mutterlaugen 37 % der eingesetzten Bormenge, also 74 % der abgespaltenen, als Tetraphenyldiboroxid isoliert werden. Dieses wurde durch Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat [55] und IR-spektroskopisch identi-

fiziert. Das Diphenylborinsäure-Äthanolamin-Addukt [60] entsprach ebenfalls einem Vergleichspräparat.

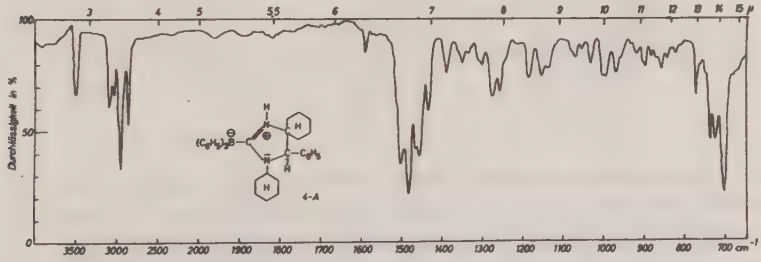
Die Vierbindigkeit der in den Produkten 4 verbliebenen Bormenge beweist die chemische Verschiebung der Signale im ^{11}B-Kernresonanzspektrum von δ = + 9,2 ppm (4-A) und δ = + 9,5 ppm (4-B) mit Bortrifluorid als Standard in Chloroform [40].



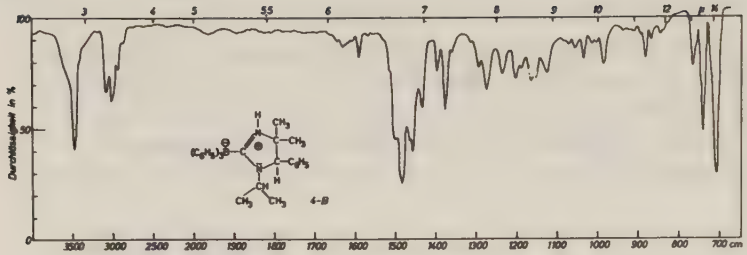
^{11}Bor-KMR-Spektrum der Verbindung 4-A (in Chloroform)

b) Die Infrarotspektren

Die im Grundaufbau sehr ähnlichen IR-Spektren der Substanzen 4-A und 4-B zeigen neben der scharfen Absorption der N-H-Streckschwingung bei 3485 cm^{-1} für 4-A und 3460 cm^{-1} für 4-B eine breite Bande bei jeweils 1270 cm^{-1} für die B-Phenyl-streckschwingungen. Die aromatischen Strukturelemente werden



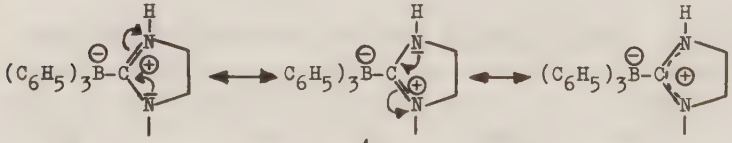
Infrarotspektrum der Verbindung 4-A (KBr)



Infrarotspektrum der Verbindung 4-B (KBr)

durch die Absorption der aromatischen C-H-Streckschwingungen bei 3000 - 3100 cm^{-1}, der "C-H-out-of-plane"-Schwingungen bei 700 cm^{-1} und den Arylskelettschwingungen bei 1430, 1480 (intensivste Bande) und 1590 cm^{-1} angezeigt. Auf allgemein aliphatische Inkremente deuten die aliph. C-H-Streckschwingungsabsorption bei 2850 bis 3000 cm^{-1} und die $-CH_2-$ bzw. $-CH_3$-Deformationsschwingungsbande bei 1460 cm^{-1} hin. Bei 4-B findet man noch bei 1370 cm^{-1} die typische C-H-Deformationsschwingungsbande einer an Kohlenstoff gebundenen Methylgruppe $-\overset{|}{\underset{|}{C}}-CH_3$.

Die positive Ladung im Imidazoliniumteil der Struktur 4 kann von den beiden Stickstoffatomen gleichermaßen übernommen werden:



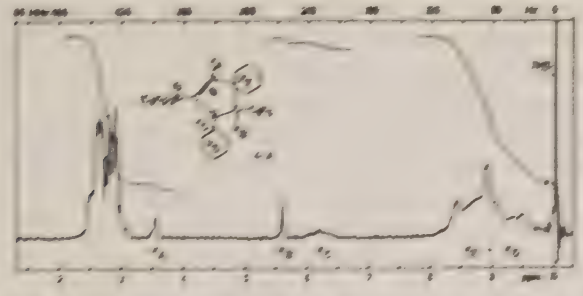
4

Aus diesem Grund ist die C=N-Doppelbindung im Sinne der letzten Teilformel streng nicht zu lokalisieren. Die Bande von relativ geringer Intensität bei 1500 cm^{-1} (4-A) und 1495 cm^{-1} (4-B, Schulter) kann einer Kopplungsfrequenz der C=N-Streckschwingung mit der N-H-Deformationsschwingung

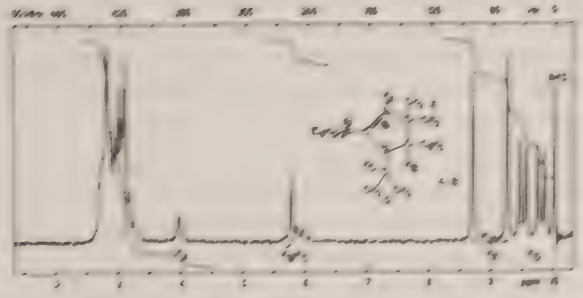
zugeordnet werden [51]. Das wird durch die Tatsache gestützt, daß bei der N-deuterierten Verbindung 4-A-D durch die Mannen-scheinfähigkeit der N-D-Deformationsschwingungsfrequenz diese Kopplungsfrequenz von 1574 cm^{-1} nach 1455 cm^{-1} verschoben wird (vgl. IR-Spektrum von 4-A-D, Seite 73).

c) Die ^{1}H-Kernresonanzspektren [51]

Hinweise auf die Struktur der Stoffe 4-A und 4-B lassen vor allem deren ^{1}H-KMR-Spektren zu:



^{1}H-KMR-Spektrum der Verbindung 4-A (Konz. ca. 200 mg/m. $CDCl_3$)



^{1}H-KMR-Spektrum der Verbindung 4-B (ca. 150 mg/m. $CDCl_3$)

In beiden Spektren erscheinen jeweils 10 aromatische Protonen bei τ = 2,3 bis 2,5. Das rel. breite Signal bei τ = 3,6 (4-A) bzw. τ = 4,1 (4-B) ist dem Proton E_1 am Stickstoff und das scharfe Singulett bei τ = 5,1 (4-A) und

und τ = 5,8 (4-B) dem Proton H_B der Benzylamingruppierung zuzuordnen. Das Proton H_C hat wegen der Nachbarschaft zum Stickstoff eine Sonderstellung gegenüber den übrigen aliph. Protonen inne und liefert bei τ = 6,2 (4-A) und bei τ = 5,8 (4-B) durch Kopplung mit den benachbarten aliphatischen Protonen jeweils ein breites Multiplett. Durch die gleichen Kopplungen in den aliphatischen Ringen von 4-A erscheinen die Protonen H_D und H_E als breites Multiplett bei τ = 8,2 bis 9,6.

Die weitgehende Ausschaltung dieser Kopplungsmöglichkeiten bei 4-B erlaubt dort eine eindeutige Zuordnung der restlichen Resonanzsignale. Die Signale der Protonen H_D bei τ = 9,5 und τ = 9,8 bestehen jeweils aus zwei Dubletts mit der Kopplungskonstanden J_{CD} des Multipletts von H_C von ca. 6 Hz. Der Unterschied in der chemischen Verschiebung von ca. 18 Hz für die Dubletts zeigt, daß die Isopropylgruppe aus sterischen Gründen um die C-N-Bindung nicht frei drehbar ist. Damit befindet sich eine Methylgruppe über der Ebene des heterocyclischen Ringsystems und die andere unterhalb.

Durch die ähnliche Festlegung der benachbarten Phenylgruppe resultiert für die Methylprotonen H_D wegen der unterschiedlichen magnetischen Abschirmung ein diamagnetischer Anisotropie-Effekt. Das gleiche gilt für die Methylprotonen H_E (τ = 8,8 und 9,3), für die sogar ein Unterschied von ca. 33 Hz für die chemische Verschiebung gefunden wird.

In beiden Spektren fällt die für einige Methylengruppen der Protonenart H_D sehr hohe chemische Verschiebung (bis τ = 9,8) auf. Die Protonen dieser Methylengruppen befinden sich im Zeitmittel in einer gewissen räumlichen Nähe zu den Phenylringen. Kommen dabei die Protonen über die Mitten der Ringe zu liegen, so bewirkt diese gegenseitige Orientierung auf Grund des magnetischen Anisotropie des Benzolsystems eine Verschiebung der Signale der CH_2-Gruppen zu derart hohen Feldstärken.

d) Strukturbeweis durch chemischen Abbau

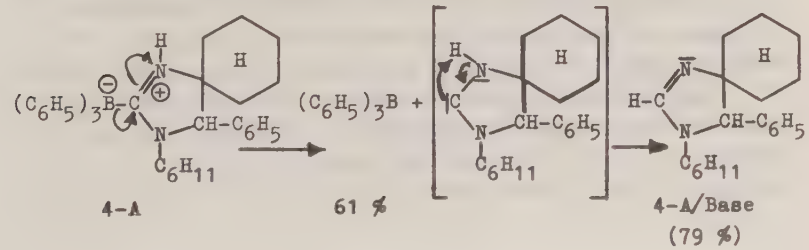
Aus der Erfahrung beim Abbau der 2,5-Diboradihydropyrazine 3 im Teil A wurden für den chemischen Abbau zunächst oxydative Methoden herangezogen: Durch Einwirkung von überschüssiger Chromsäure in Eisessig auf 4-A erhielt man als einziges Produkt Benzoesäure in 31 % Ausbeute, was mit Vorbehalt (vgl. Seite 26 und 13) im Molekül 4-A nur die Benzylstruktur bewies.

α) Die Spaltung von 4-A in Triphenylboran und 4-A/Base

Das mildere Oxydationsmittel Chromyltrichloracetat [43] lieferte als einziges Produkt in der Basenfraktion ein farbloses, borfreies Öl, das erst nach Tagen von selbst kristallisierte. Die gleiche Stickstoffbase erhielt man neben Triphenylboroxol (vgl. Seite 34 unten) durch 12-stündiges Kochen von 4-A mit 50-prozentiger Schwefelsäure in Dioxan. Der eleganteste Abbau gelang jedoch durch 5-minutiges Schmelzen von 4-A bei 220° unter nachgereinigtem Stickstoff: Durch Zugabe von ß-Picolin zur aufgenommenen Schmelze konnte neben geringen Mengen an Ausgangssubstanz mit 61 % Ausbeute das Triphenylboran-ß-Picolinaddukt vom Schmp. 164 - 6° (Zers.) isoliert werden.[41]

Die nach dem ^{11}Bor-KMR-Spektrum in 4-A noch vorliegende Triphenylborangruppierung konnte also thermisch abgespalten und so eindeutig bewiesen werden. Als zweites Reaktionsprodukt erhielt man auch bei der thermischen Behandlung die bereits erwähnte, nur langsam kristallisierende Base.

Die thermische Abspaltung von Triphenylboran aus 4-A kann formal folgendermaßen formuliert werden:

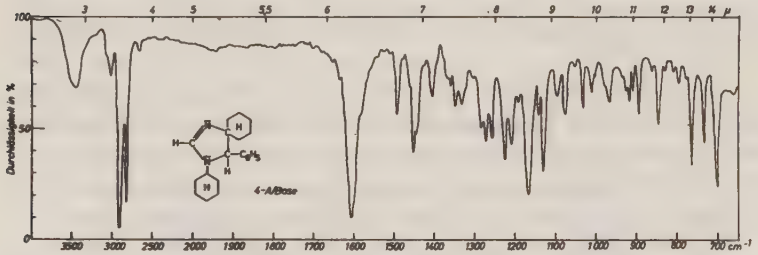


Die Struktur 4-A von Seite 40 zugrunde gelegt, mußte vom Triphenylboran formal eine carbenartige Gruppe abgespalten worden sein (vgl. die Bildung von Boryliden aus Trialkylboranen und nucleophilen Carbenen, S. 11 f), die sich durch Protonenverschiebung zu einem substituierten Imidazolin der Struktur 4-A/Base stabilisieren konnte. Die Verbindung 4-A/Base ist in der Literatur bisher nicht beschrieben worden.

ß) Die Struktur von 4-A/Base

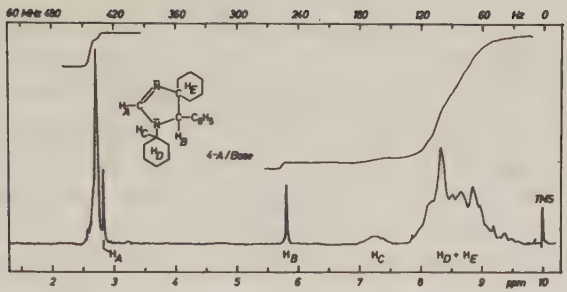
Der bei der Oxydation mit Chromyltrichloracetat (Ausb.: 65 %), der sauren Hydrolyse (76,5 %) und bei der Pyrolyse (79 %) erhaltenen, farblosen Stickstoffbase vom Schmp. 84 - 6° entspricht in der Tat aus nachfolgend beschriebenen Gründen die unter 4-A/Base formulierte Struktur.

Die IR-Bande der N-H-Streckschwingung der Ausgangssubstanz 4-A ist verschwunden. Dafür erscheint bei 4-A/Base die nun nicht mehr delokalisierte C=N-Doppelbindung (S. 42) als stärkste Bande des Spektrums bei 1615 cm^{-1} 47).



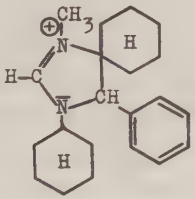
IR-Spektrum der Verbindung 4-A/Base (KBr)

Im ^{1}H-KMR-Spektrum erscheinen bei τ = 2,7 5 aromatische Protonen. Das Wasserstoffatom der Formamidingruppe H_A absorbiert bei τ = 2,8 und das benzylische Proton H_B bei τ = 5,8. Das nicht aufgelöste Multiplett bei τ = 7,3 ist einem dem Stickstoff benachbarten Proton H_C zuzuordnen. Zwischen τ = 8 und 9 erscheinen wiederum die Signale der Protonen H_D und H_E der Carbocyclen.



^{1}H-KMR-Spektrum der Verbindung 4-A/Base (330 mg/ml $CDCl_3$)

4-A/Base bildet ein Methojodid vom Schmp. 176 - 79°, dessen $\rangle C{=}\overset{\oplus}{N}\langle$-Doppelbindung nun der positiven Immoniumstruktur entsprechend um 30 cm^{-1} hypsochrom verschoben bei 1645 cm^{-1} absorbiert [62].

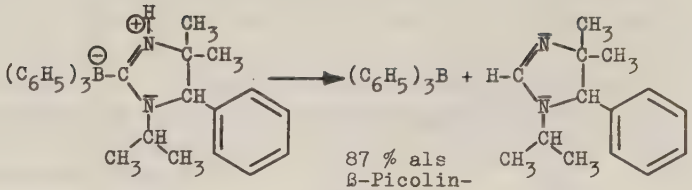


$J^{\ominus}$ Methojodid von 4-A/Base

Im ^{1}H-KMR-Spektrum des Methojodids erscheinen die Protonen der Methylimmoniumgruppe als Singulett bei τ = 6,6. Alle in der freien Base 4-A/Base beschriebenen Signale sind beim Methojodid wegen der Positivierung des gesamten Molelüls im Spektrum geringfügig nach links zu geringeren Feldstärken verschoben.

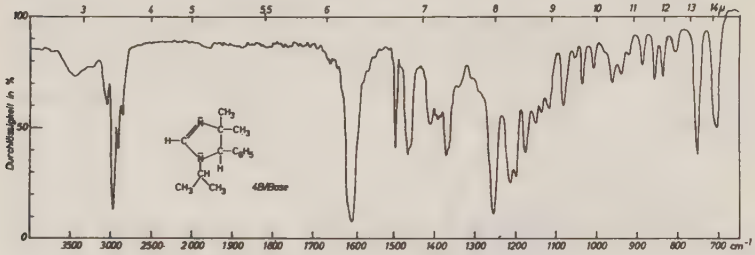
γ) Bildung und Struktur des Imidazolins 4-B/Base aus 4-B

Die thermische Zersetzung von 4-B lieferte unter den gleichen Bedingungen, wie bei 4-A angewandt, das Triphenylboran-ß-Picolin-Addukt mit 87 % Ausbeute und das substituierte Imidazolin 4-B/Base sogar in 88 % Ausbeute:

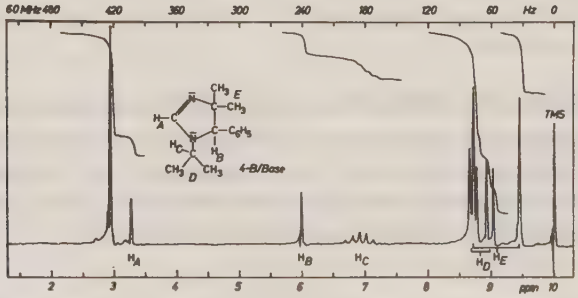


4-B/Base (88 %)

4-B/Base ist eine farblose Verbindung vom Schmp. 40 - 42° und einem Siedepunkt von 156 - 8°/14 mm Hg. Die $\rangle C{=}N$-Gruppe absorbiert im IR bei 1603 cm^{-1}. Die $\rangle \overset{\oplus}{C}{=}\overset{\ominus}{N}-$ Gruppe des bei 149 - 50° schmelzenden Methojodids liefert erwartungsgemäß bei 1635 cm^{-1} eine intensive Bande.



Infrarotspektrum der Verbindung 4-B/Base (100 %; Kapillarfilm)



^{1}H-KMR-Spektrum der Verbindung 4-B/Base (ca. 300 mg/ml CCl_4)

Im ^{1}H-KMR-Spektrum der Verbindung 4-B/Base entsprechen die Signale bei τ = 3,0 (5 aromatische Protonen), τ = 3,3 (H_A), τ = 6,0 (H_B) und das Septett bei τ = 6,9 (H_C) den Signalen der Protonen in Verbindung 4-A/Base (Seite 46).

Die Singuletts bei τ = 8,7 und τ = 8,4 sind den Methylgruppen mit den Protonen H_E zuzuordnen. Die diamagnetische Anisotropie zeigt sich ebenfalls, wenn auch nicht so stark, bei den Signalen der Methylgruppen mit den Protonen H_D (Dubletts bei τ = 8,7 und 9,0 mit der Kopplungskonstanten J_{CD} von 8 Hz).

Die Isopropylgruppe ist also wie in 4-B auch in 4-B/Base an der freien Rotation um die C-N-Bindung gehindert. Im ^{1}H-KMR-Spektrum des Methojodids der Verbindung 4-B/Base erscheint zusätzlich bei τ = 6,6 das drei Protonen entsprechende Signal der N-Methylgruppe.

Im Massenspektrum von 4-B/Base erscheint der Molekülpeak M bei m/e = 216 (100 %). Bei m/e = 201 (27 %) liegt die Spitze für M - CH_3, bei m/e = 173 (61 %) die Spitze für M - i-C_3H_7. Das kräftige Signalbei m/e = 148 (87 %) muß der Gruppe $(CH_3)_2CH-\overset{\oplus}{N}H-CH-C_6H_5$ zugeordnet werden.

Bei einer Verbindung der Summenformel $C_{14}H_{20}N_2$ ist die Spitze M + 1 mit 16 % der Intensität der M-Spitze zu erwarten; hier wurde in recht guter Übereinstimmung damit für M + 1 eine Intensität von 15 % der M-Spitze gefunden.

Die Verbrennungsanalysen der freien Basen und der Methojodide mit den durch das enthaltene Jod stark verschobenen C-, H- und N-Werten, sowie die thermoelektrisch gewonnenen Molekulargewichte entsprechen den oben formulierten Strukturen der jeweiligen Stickstoffbasen.

δ) Die chemischen Eigenschaften der Abbauprodukte 4-A/Base und 4-B/Base; Ringöffnungsreaktionen

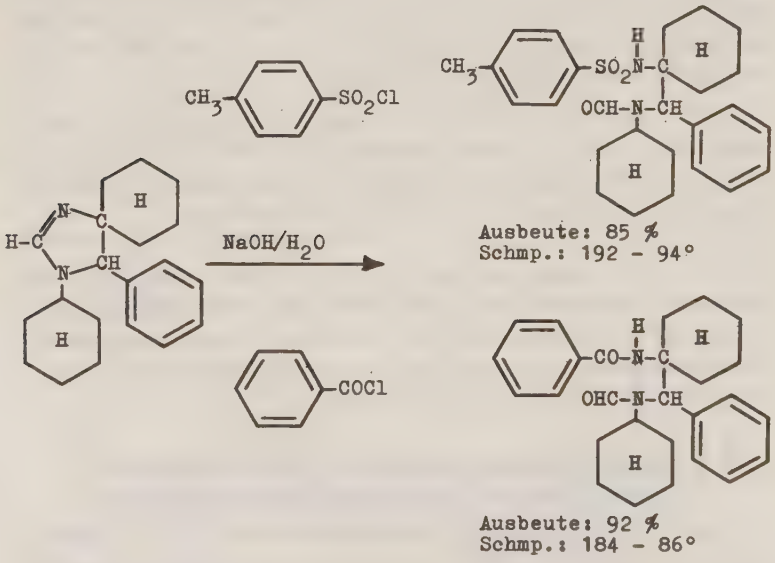
Trotz der cyclischen Formamidinstruktur sind die erhaltenen Substanzen 4-A/Base und 4-B/Base bemerkenswert hydrolyseunempfindliche Verbindungen. Das zeigt schon die

Isolierung von 4-A/Base in 76 % Ausbeute aus einem 12 Stunden lang gelaufenen Hydrolyseansatz von 4-A in 50-prozentiger Schwefelsäure. 4-A/Base widersteht der Hydrolyse in conc. Salzsäure bei 200° im Bombenrohr während 20 Stdn. oder 50-prozentiger Kalilauge bei 4-stündigem Kochen [63].

Die katalytische Hydrierung zu Imidazolinen schlug mit PtO_2 oder mit Pd auf Tierkohle bei Raumtemperatur und bei 60° in Methanol oder Eisessig vollkommen fehl [64].

$LiAlH_4$ liefert mit Formamidinen keine eindeutigen Produkte [65], Li-phenyl ist wirkungslos.

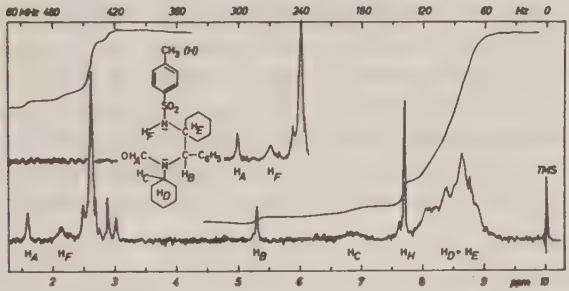
Diese Reaktionsträgheit der Δ^2-Imidazoline ist in der Literatur beschrieben [66]. Außer der starken Neigung zur Salzbildung mit organische Säuren ist nur eine einzige Ringöffnungsreaktion beschrieben. Merkwürdigerweise nämlich reagieren Δ^2-Imidazoline bereits bei Raumtemperatur unter den Bedingungen der SCHOTTEN-BAUMANN-Acylierung mit Säurechloriden unter Ringöffnung [68]:



Die mit Tosylchlorid oder Benzoylchlorid mit den angegebenen Ausbeuten erhaltenen Ringöffnungsprodukte von 4-A/Base konnten durch die Molekulargewichte, die Elementaranalysen und IR- sowie ^{1}H-KMR-spektroskopisch charakterisiert werden. Im IR-Spektrum des Benzoylprodukts absorbiert das Säureamid-N-H bei 3340 cm^{-1}. Die C=O-Streckschwingungsbande der Formamid- und Benzamidgruppe überlagern sich und erscheinen zusammen bei 1650 - 1660 cm^{-1} neben der für primäre Säureamide charakteristischen Carbonsäureamid-II-Bande bei 1540 cm^{-1} [51].

Beim Tosylprodukt ist die Bande bei 1655 cm^{-1} allein der Formamid-C=O-Streckschwingung zuzuordnen, da die $-SO_2-$-Gruppe wie in Sulfonamiden bei 1150 cm^{-1} absorbiert.

Das ^{1}H-KMR-Spektrum der Tosylverbindung sei angeführt und besprochen:



^{1}H-KMR-Spektrum der Tosylverbindung von 4-A/Base (200 mg/ml $CDCl_3$)

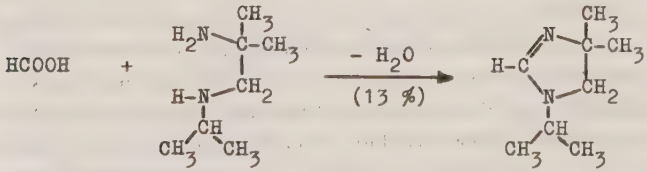
Das Proton H_A liefert wegen der allgemein geringen Abschirmung von Formylprotonen bei τ = 1,6, das benzylische Proton H_B bei τ = 5,3 je ein Singulett. Das breite Multiplett bei τ = 6,8 ist wiederum dem Proton H_C der Cyclohexylamingruppe und das flache Signal bei τ = 2,2 dem Sulfamidproton H_F zuzuschreiben. Die komplexen Signalgruppen bei τ = 2,4 bis 3,1 entsprechen 9 atomatischen Protonen und über der Signalgruppe von τ = 7,5 bis 9,1 für die 20 cycloaliphatischen Protonen H_D und H_E liegt bei τ = 7,7 das scharfe Singulett der 3 Methylprotonen H_H des Tosylrestes.

So klar und eindeutig die Abbaureaktionen der Verbindungen 4-A und 4-B und der Folgeprodukte 4-A/Base und 4-B/Base auch sind, ist das Ziel, nämlich die eindeutige Rückführung der Strukturen durch Abbau zu bekannten Vergleichssubstanzen damit noch nicht erreicht. Wegen der Reaktionsträgheit der Δ^2-Imidazoline und des komplizierten Aufbaus der einzig möglichen Ringöffnungsprodukte, wurde von einem weiteren Abbau abgesehen und, wie im folgenden beschrieben, die eindeutige Synthese des substituierten Δ^2-Imidazolins 4-B/Base als Vergleichssubstanz betrieben.

e) Strukturbeweis für 4-A und 4-B durch Synthese des substituierten Imidazolins 4-B/Base als Vergleichssubstanz

Die Verbindung 4-B/Base wurde beim Syntheseversuch der Base 4-A/Base vorgezogen, da die Ausgangssubstanzen leichter zugänglich, die Zwischenstufen besser handhabbar, d. h. als destillierbar zu erwarten waren, und die Synthese gut, z. B. im ^{1}H-KMR-Spektrum wegen der guten Zuordnung der Methyl- und Isopropylprotonen, mit physikalischen Methoden verfolgt werden konnte. Schließlich ergaben Vorversuche, daß die Cyclohexylgruppen die notwendigen Umsetzungen aus sterischen Gründen oft erschwerten oder sogar unmöglich machten.

Bei der Synthese der Substanz 4-B/Base konnte auf Analogvorschriften zurückgegriffen werden, da die entsprechende Verbindung mit einem Wasserstoffatom anstelle der Phenylgruppe beschrieben ist [67]:

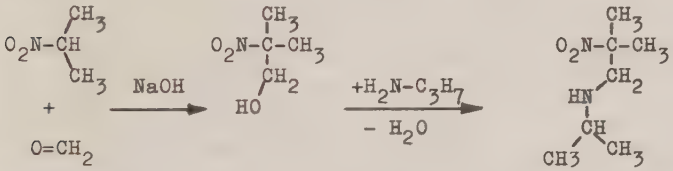


Die letzte Stufe der Synthese mußte in allen Fällen der Ringschluß eines entsprechenden Diamins mit Ameisen-

säure sein, der bei der phenylfreien, beschriebenen Verbindung mit nur 13 % Ausbeute abläuft.

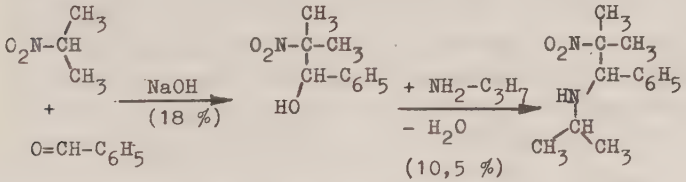
Das Problem der Synthese lag also im wesentlichen bei der Darstellung des benötigten Diamins V-8 (Seite 56) mit einer primären und einer sekundären Aminogruppe.

α) Der erste Versuch zur Darstellung des α-Aminoisopropyl-N-isopropylbenzylamins V-8 folgte den Angaben von SENKUS und JOHNSON [69], die 2-Nitropropan mit Formaldehyd alkalischkatalysiert zu einem Nitroalkohol kondensierten und nachfolgend dessen OH-Gruppe gegen eine Isopropylaminogruppe austauschten (Gesamtausbeute: 86 %):



(86 %)

Der Ersatz des Formaldehyds durch Benzaldehyd führte zu einer krassen Abnahme der Ausbeute:



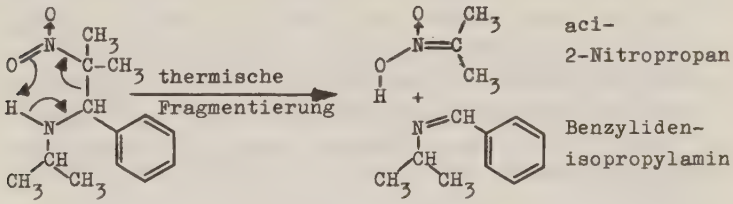
V-1 (Schmp.: 64-5°) V-2 (Schmp.: 55-6°)

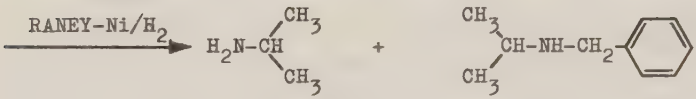
Gesamtausbeute: 1,8 %

In einer Eintopfreaktion bildete sich V-2 mit der etwas besseren Gesamtausbeute von ca. 9 %.

Die bisher nicht beschriebenen Verbindungen V-1 und V-2 sind farblose, stabile Verbindungen, die analytisch charakterisiert werden konnten. Sie zerfallen jedoch bei der Berührung mit Alkali oder in der Hitze durch Fragmentierung

im Gegensatz zu der phenylfreien Verbindung wieder leicht in die Ausgangssubstanzen. Die Nitrogruppe konnte deshalb nicht wie beschrieben, mit RANEY-Nickel bei 50 - 80° zur Aminogruppe hydriert werden. Man erhielt statt dessen in jeweils über 90 % Ausbeute Isopropylamin und Isopropylbenzylamin:

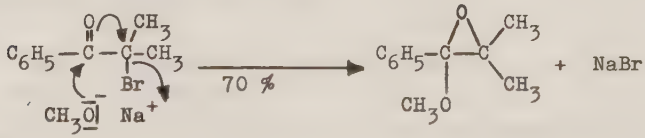




jeweils über 90 % Ausbeute

Mit $LiAlH_4$ als Reduktionsmittel bei Eiskühlung wurden die gleichen Reaktionsprodukte erhalten. Diese fragmentierende Wirkung von $LiAlH_4$ auf α-Nitroaminen ist bereits beschrieben worden [70]. Damit war dieser einfach erscheinende Syntheseweg für V-8 undurchführbar geworden.

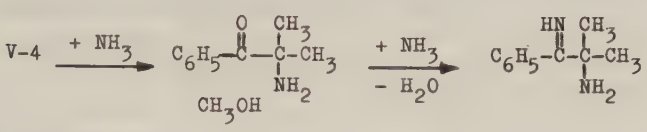
ß) Beim zweiten Syntheseweg zur Darstellung von V-8 wurde α-Bromisobutyrophenon (V-3) nach STEVENS und Mitarb.[71] mit Natriummethylat umgesetzt, wobei sich der Epoxi-äther V-4 in guten Ausbeuten bildet:



V-3 V-4

Durch die Einwirkung von Ammoniak bei 150° im Autoklaven wird der Epoxidring unter Abspaltung von Methanol zum α-Amino-isobutyrophenon V-5 geöffnet, das sofort mit über-

schüssigem NH_3 die α-Amino-iminoverbindung V-6 bildet [73]:

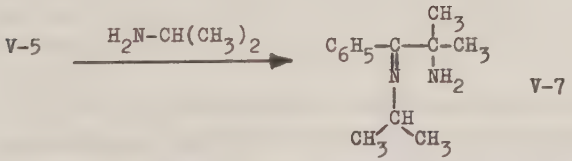


V-5 V-6

Durch Verseifung von V-6 mit verd. Salzsäure erhält man das α-Aminoketon V-5 ($\nu_{C=O}$: 1675 cm^{-1}) als braunes Öl zurück. V-5 ist nicht destillierbar, da nur gewichtsmäßig 5 - 10 % in die Vorlage übergehen und sich der Rückstand zunehmend unter Wasserabspaltung polymerisiert. Es entstehen dabei cyclische dimere und polymere Azomethinkörper nach einer bevorzugten Reaktion unsubstituierter α-Aminoketone [72].

V-5 wurde deshalb roh mit Isopropylamin im Autoklaven bei 150° zur Reaktion gebracht und das Produkt V-7 mit nur 36 % Ausbeute destillativ als gelbes Öl gewonnen ($\nu_{C=N-}$: 1640 cm^{-1}) [73]. V-7 spaltet beim Erwärmen unter Azomethinbildung wie oben Isopropylamin ab.

Es überrascht demnach nicht, daß V-7 auch durch mehrfache Destillation nicht analysenrein erhalten werden kann: pro Destillation verharzt etwa 1/3 der Menge. Daher sind die Werte der Verbrennungsanalyse nicht eindeutig und überdies nicht reproduzierbar.

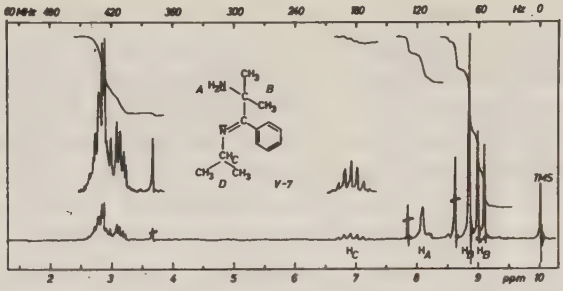


V-7

Das ^{1}H-KMR-Spektrum von V-7 jedoch beweist, abgesehen von den vorhandenen Signalen bei τ = 3,7 und 6,8 von Verunreinigungen, die wesentlichen Strukturmerkmale.

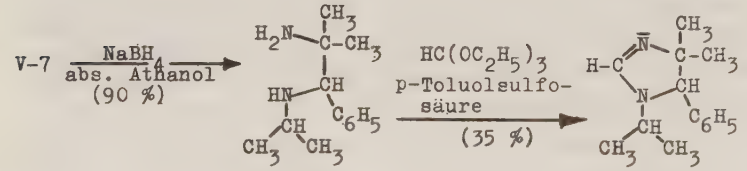
Die Protonen der Aminogruppe H_A (vgl. Spektrum auf der nächsten Seite) absorbieren bei τ = 8,1, bei τ = 8,9 die Protonen H_B als Singulett. Das komplexe Signal bei ca. τ = 3

kommt den aromatischen Protonen zu. Das Septett bei τ = 6,9 (H_C) zusammen mit dem Dublett bei τ = 9,1 (H_D) und der gemeinsamen Kopplungskonstanten J_{CD} von 6 Hz weisen auf die Isopropylamingruppe hin (das Signal bei τ = 7,8 wird durch anwesendes Aceton verursacht).



^{1}H-KMR-Spektrum des α-Amino-imins V-7 (ca. 250 mg/ml CCl_4)

Das α-Amino-imin V-7 wurde schließlich mit $NaBH_4$ in absol. Äthanol zum gewünschten Diamin V-8 reduziert [73]:



V-8 Δ^2-Imidazolin 4-B/Base

Der Ringschluß des Diamins V-8 zum Imidazolin 4-B/Base wurde in Abänderung der Vorschrift nicht mit Ameisensäure, sondern mit Orthoameisensäureäthylester mit einer katalytischen Menge p-Toluolsulfosäure in 35 % Ausbeute erreicht [74]. Durch Destillation ist nur eine rohe Trennung des cyclischen Produkts von V-8 möglich. Die das Vergleichsimidazolin enthaltende Fraktion (145-66°/14 mm Hg) erstarrte jedoch in einer Eis-Kochsalz-Mischung zu einem Kristallbrei, der am Tonteller abgedrückt wurde. Das feste

Imidazolin wurde durch mehrfaches Umkristallisieren aus n-Pentan frei von V-8 analysenrein gewonnen.

Die Schwierigkeiten dieses zweiten Syntheseweges lagen darin, daß in den angegebenen Analogvorschriften in keinem Fall mit unsubstituiertem Ammoniak gearbeitet wurde. Die dort dargestellten und verwendeten α-Aminoketone und α-Amino-imine sind wegen der Mono- oder gar Dialkylierung der Aminogruppe haltbar und unverändert destillierbar, da dadurch die Kondensationsmöglichkeit zu Azomethinen nicht mehr gegeben ist [73].

Das erhaltene Vergleichsimidazolin ist mit dem aus dem Abbau von 4-B erhaltenen IR- und protonenresonanzspektroskopisch vollkommen identisch, die Mischschmelzpunkte der reinen Basen (40 - 42°) und der jeweiligen Pikrate sind nicht erniedrigt (149 - 50°).

Die gelungene Synthese der Vergleichsverbindung beweist endgültig den Aufbau der aus 4-A und 4-B durch Pyrolyse gewonnenen Basen und damit die Struktur der durch allgemeine Basenkatalyse aus 1-A entstandenen Verbindungen 4-A und 4-B.

II. Protonolyse unter Ausschluß von Alkoholen und Wasser

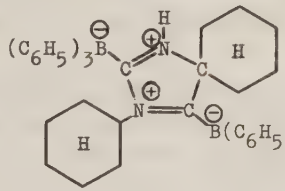
Der Bildungsmechanismus der Verbindungen 4-A und 4-B aus den Triphenylboran-Isonitril-Addukten der Struktur 1 bei der Umsetzung mit Li-Organylen und anschließender Zersetzung mit Methanol ist auch nach der Aufklärung ihrer merkwürdigen Strukturen völlig undurchsichtig.

1.) Die Bildung der zu 1-A dimeren Verbindung 5-A

Der erste tiefere Einblick in das Geschehen wurde erhalten, als die bereits oben beschriebenen, tief gefärbten Reaktionsmischungen aus dem 1:1-Addukt 1-A (Cyclohexylisonitril-Addukt) und Lithium-Organyl nicht mit Methanol, sondern mit absoluter, alkoholfreier, ätherischer Chlorwasserstofflösung zersetzt wurde. Erst als der p_H-Wert unter 7 lag, wurde mit Methanol versetzt und eine neue Verbindung zur Kristallisation gebracht. Die Elementar-

analyse entsprach der des 1:1-Adduktes 1-A, das Molekulargewicht war doppelt so hoch.

Diesem ebenfalls durch allgemeine Basenkatalyse gebildeten "Dimeren" von 1-A wurde folgende Struktur 5-A mit doppelter innermolekularer Ionenbeziehung zugeordnet (das entsprechende Produkt 5-B aus dem Isopropylisonitriladdukt 1-B konnte nicht erhalten werden; beim Versuch bildete sich immer 4-B):



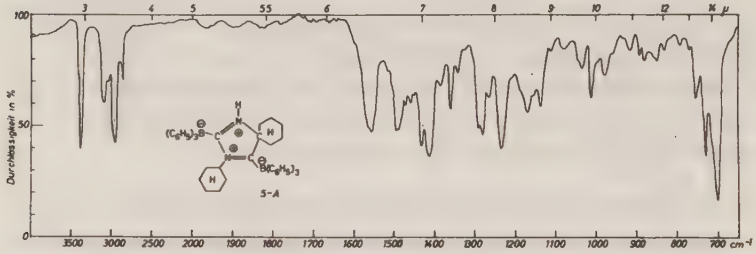
Ausbeute: 82 %
Schmp.: 172 - 4°
MG: 703 (702)

5-A

Unter nicht ganz wasser- oder alkoholfreien Bedingungen entsteht neben 5-A auch Verbindung 4-A.

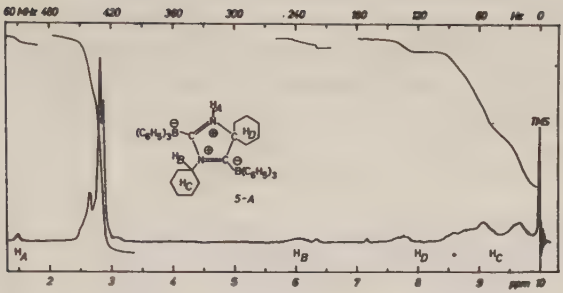
2.) Die Struktur der Verbindung 5-A

Der Strukturvorschlag für 5-A stützt sich auf das IR-, das ^{1}H-KMR-Spektrum und schließlich auf chemische Abbauversuche:



IR-Spektrum der Verbindung 5-A (KBr)

Im IR erscheint bei 3380 cm^{-1} die N-H-Streckschwingungsbande. Die breite Absorption bei 1555 bis 1560 cm^{-1} ist den konjugierten $\rangle C{=}\overset{\oplus}{N}{=}$ Doppelbindungen zuzuordnen [31].



^{1}H-KMR-Spektrum der Verbindung 5-A (150 mg/ml $CDCl_3$; gesätt.Lsg.)

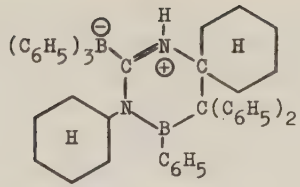
Die gesättigte Lösung von 5-A in Deuterochloroform (es lösen sich nur ca. 60 mg/0,4 ml $CDCl_3$ bei einem Molekulargewicht von 702 !) liefert im ^{1}H-KMR-Spektrum bei τ = 1,5 das breite Signal des Protons H_A am Immoniumstickstoff. Das verschwommene Multiplett von H_B liegt hier um τ = 6,0. Den 30 aromatischen Protonen bei ca. τ = 2,8 steht das breite Multiplett der 20 aliphatischen Protonen H_C und H_D bei τ = 7,6 bis 9,9 gegenüber. Die teilweise sehr hohe Lage der Signale rührt wie bei den Verbindungen 4-A und 4-B von der engen Nachbarschaft einiger Methylengruppen zu den Phenylresten der Borgruppierungen her (vgl. Seite 44).

Die Vierbindigkeit der im Molekül 5-A sitzenden Boratome beweist das einzige, allerdings breite ^{11}B-KMR-Signal bei δ = 5,1 ppm mit Borfluoridätherat als Standard.

3.) Chemische Umwandlungen des Dimeren 5-A

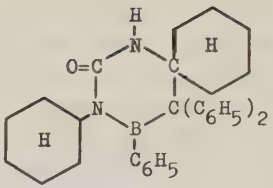
Durch Erhitzen unter definierten Bedingungen geht Verbindung 5-A in zwei Folgeprodukte über, deren Strukturformeln mit 6-A und 7-A bezeichnet werden sollen (s. nächste Seite).

Verbindung 6-A entsteht durch viertelstündiges Erhitzen von 5-A in Dimethylformamid auf 140 - 150°. Die gleiche Verbindung entsteht durch 10-stündiges Kochen von 5-A mit Limethylat in Tetrahydrofuran (s. Seite 68).



6-A

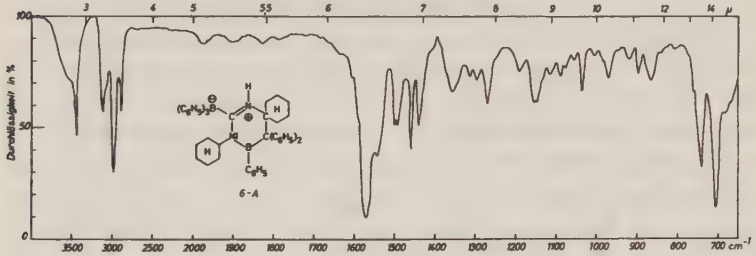
Ausbeute: 41 %
Schmp.: 190 - 91°
MG: 684 (ber. 702)



7-A

Ausbeute: 68 %
Schmp.: 191 - 92°

Der Strukturvorschlag für 6-A stützt sich auf die im IR wie bei 5-A noch vorhandene N-H-Streckschwingungsbande bei 3420 cm^{-1} und die intensive Absorption bei 1565 cm^{-1}, die einer $\overset{+}{>}C=N-$Doppelbindung in α-Position zum tetravalenten Bor zuzuschreiben ist. Für die B-N-Bindung sollte im Bereich von 1300 bis 1400 cm^{-1} mit einer intensiven Absorption

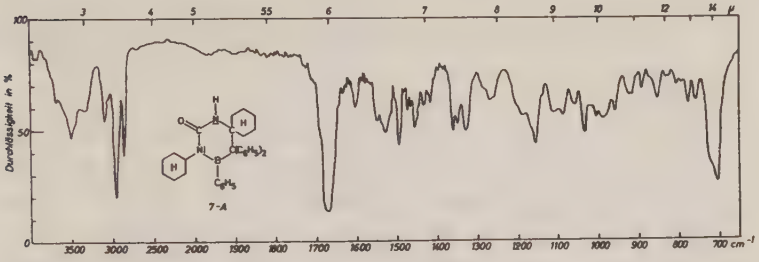


IR-Spektrum der Verbindung 6-A (KBr)

gerechnet werden. Die konjugierte, induktiv wie mesomer stark Elektronen anziehende Immoniumgruppe bewirkt jedoch, daß die sonst bei Aminoboranen übliche Rückkoordination des freien Elektronenpaares am Stickstoff zum Bor hin unter Erhöhung der B-N-Bindungsordnung verhindert wird.

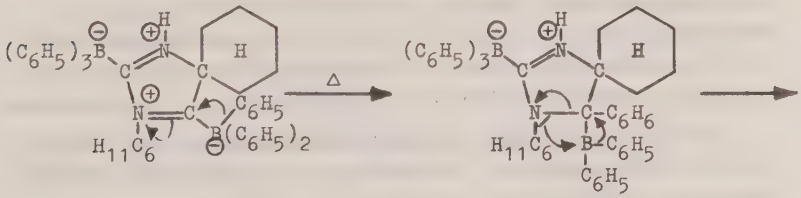
Das Spaltprodukt 7-A von 5-A entsteht neben dem Triphenylboranaddukt an ß-Picolin (Ausbeute: 65 % bezogen auf eine Borgruppierung) durch 10-stündiges Erhitzen von 5-A auf 160 - 170° im ß-Picolinlösung im Bombenrohr in 68 % Ausbeute.

Die intensive Absorptionsbande der Carbonylgruppe des cyclischen Bor-Harnstoffs findet man bei 1670 cm^{-1} [75]. Die für sekundäre Säureamide typische, breite "Säureamid-II-Bande" bei 1530 - 40 cm^{-1} ist ebenso die die N-H-Streckschwingungsabsorption bei ca. 3500 cm^{-1} strukturbeweisend.

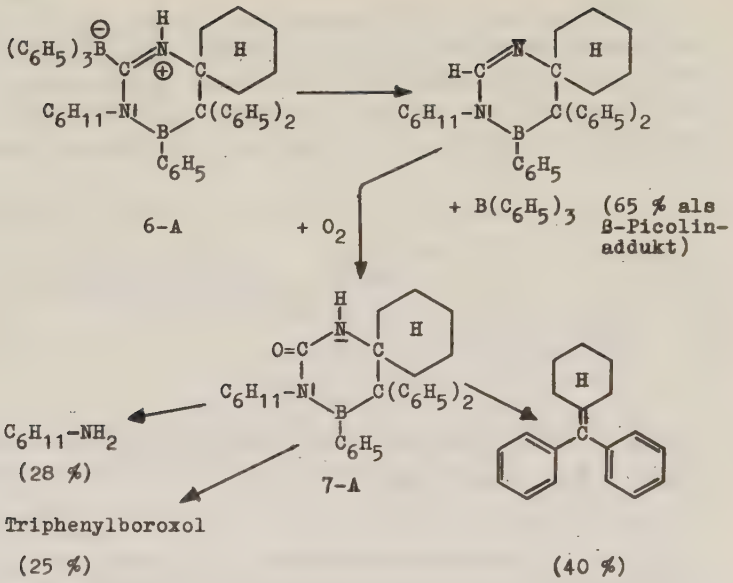


IR-Spektrum der Verbindung 7-A (KBr)

Die Formulierung der Enstehungsweise von 6-A und 7-A stützt sich im Umlagerungsmechanismus auf Ergebnisse von A. HAAG, der bei der Umsetzung von Triphenylboran mit dem als Wanzlick-Carben bekannten 2-(Imidazol-inyliden) einen entsprechenden Mechanismus beweisen konnte [29]. Die thermische Abspaltung der Triphenylborangruppe wurde bereits auf Seite 45 bei der Pyrolyse von 4-A und 4-B genauer beschrieben. Die Autoxydation des triphenylboranfreien Spaltprodukts von 6-A am Formamidinkohlenstoffatom konnte nicht vermieden werden. Diese außerordentlich leicht und schnell verlaufende Autoxydation von N-Borformamidinen zu N-Boryl-Harnstoffen wurde in unserem Arbeitskreis bereits beobachtet [53].



5-A



Mit Verbindung 7-A konnte keine Molekulargewichtsbestimmung durchgeführt werden, da sie im Gegensatz zu den vorangegangenen Stoffen in den üblichen Lösungsmitteln, ja selbst in siedendem Benzol unlöslich ist. Sie löst sich nur in heißem DMF, Diglyme oder Pyridin unter teilweiser Zersetzung.

Zusätzliche Argumente neben den physikalischen Daten liefern für 6-A und 7-A die Elementaranalysen und für Struktur 7-A die Hydrolyse mit halbkonz. Schwefelsäure in Diglyme als Lösungsvermittler. Man isolierte neben Triphenylboroxol (25 % Ausbeute) und Cyclohexylamin als Benzamid (28 %) mit 40 % Ausbeute den Kohlenwasserstoff Diphenylmethylencyclohexan, dessen Struktur durch ein Vergleichspräparat gesichert wurde [76]. Der gleiche Kohlenwasserstoff wird in wechselnden Mengen (5 bis 10 %) in den Mutterlaugen bei allen thermischen Umwandlungsreaktionen von 5-A gefunden.

Bei der drastischen 20-stündigen Verseifung des Dimeren 5-A selbst mit halbkonz. Schwefelsäure erhielt man ebenfalls diesen Kohlenwasserstoff mit sogar 73,5 % Ausbeute neben 59 % Triphenylboroxol und 15 % Cyclohexylamin.

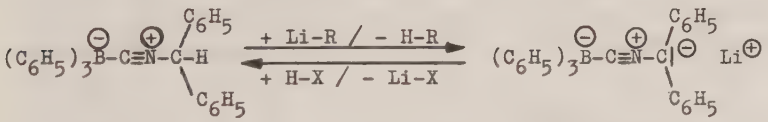
Das gefundene Cyclohexylamin und die Methylencyclohexanstruktur des Kohlenwasserstoffs beweisen eindeutig die Fünfringformel des Dimeren 5-A, ebenso wie der thermischen Folgeprodukte 6-A und 7-A.

III. Umsetzung des Benzhydrylisonitril-Addukts 1-G mit Basen

1) Die reversible Deprotonierung des Addukts 1-G

Die Reaktion des Triphenylboran-Benzhydrylisonitril-Addukts 1-G mit Basen verläuft einfacher als die bisher beschriebene, entsprechende Umsetzung der Addukte 1-A und 1-B. 1-G liefert mit Li-phenyl, Li-piperidid, ja sogar mit Li-methylat in Tetrahydrofuranlösung eine unabhängig vom Basenanion einheitlich intensiv gelb-braune Färbung. Bei der Alkoholyse mit Alkoholen oder Chlorwasserstoff wird mit 84 % Ausbeute das Addukt 1-G wiedergewonnen.

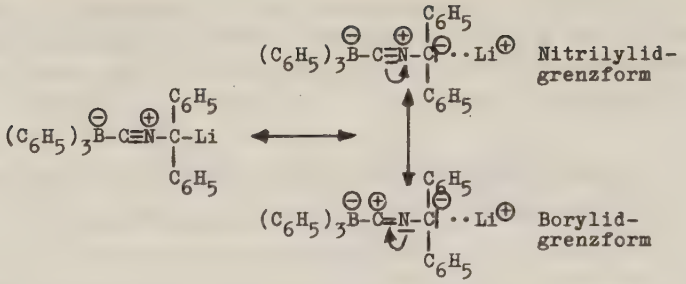
Die Basenreaktion besteht damit aus einer reversiblen Abstraktion eines Protons vom 1:1-Addukt. Für das tertiäre Wasserstoffatom der Benzhydrylgruppe kann wegen der Nachbarschaft der beiden Phenylreste und der positiven Nitriliumgruppe eine gesteigerte Protonenbeweglichkeit erwartet werden:



1-G 1-G-Li

Das Metallierungsprodukt 1-G-Li kann offenbar aus sterischen Gründen nicht mehr dimerisieren, wie es bei 1-A bei der Bildung von 5-A möglich ist.

Der negative GILMAN-Test bei 1-G-Li, das Versagen der Carbonisierungsreaktion mit Trockeneis, sowie die Umsetzung mit Methyljodid und Benzylchlorid, wobei die gelb-braune Farbe der Mischung bestehen bleibt und schließlich 1-G zurückgewonnen wird, sprechen gegen eine direkte Kohlenstoff-Lithiumbindung.

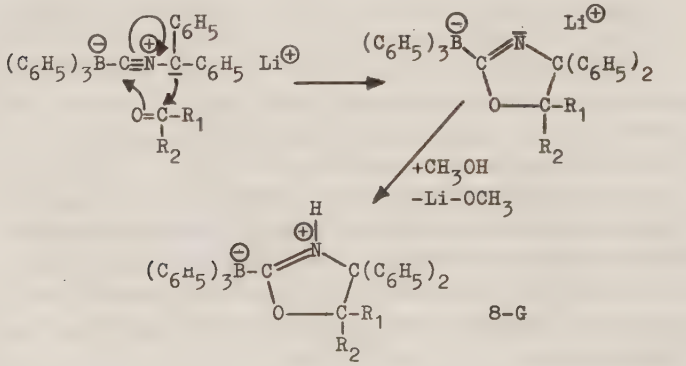


Im IR-Spektrum der farbigen Lösung ist die scharfe und intensive Bande für die C≡N-Dreifachbindung gegenüber der des Isonitriladdukts 1-G bei 2255 cm^{-1} um 135 cm^{-1} bathochrom verschoben und erscheint bei 2120 cm^{-1}

Die deprotonierte Verbindung 1-G-Li kann als Nitrilylid bezeichnet werden, dessen 1,3-dipolare Grenzform [81] die Struktur eines Borylids besitzt.

2.) Abfangen der Nitrilylidstufe mit Aldehyden und Ketonen

1-G-Li setzt sich mit Aldehyden und Ketonen der aliphatischen und aromatischen Reihe, die auch gern als 1,3-dipolare Reagenzien verwendet werden, glatt in hohen Ausbeuten um. Benzonitrile wurden auch eingesetzt; dabei wurden jedoch keine eindeutig reproduzierbaren Ergebnisse erzielt:



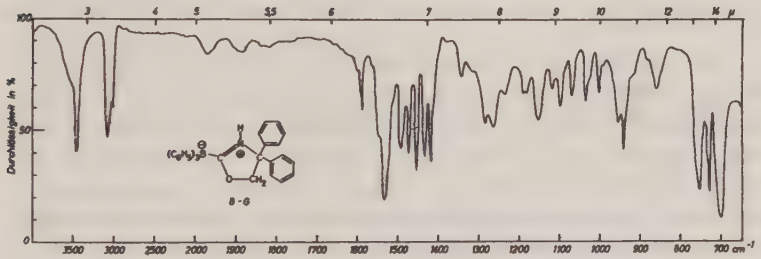
Die Verbindungen der Struktur 8-G sind farblose, gut kristallisierende und an der Luft beständige Körper. In Tabelle 3 sind die Daten der dargestellten Verbindungen zusammengestellt.

TABELLE 3

	Carbonyl-verbindung ($R_1R_2C=O$)	Ausbeute (% d.Th.)	Schmp. (Zers.)	$\nu C=\overset{\oplus}{N}$ (cm^{-1})	$MG_{gef.}$ (ber.)	α-Aminoalkohol Schmp.	Ausbeute
1	Formaldehyd	85	137-38°	1535	462 (465)	131-32°	35 %
2	Benzaldehyd	92,5	169-71°	1535	536 (542)	141-42°	32 %
3	Aceton	83	183-85°	1535	486 (494)	85-87°	37 %
4	Benzophenon	81	192-94°	1535	627 (617)	ß-Benzpinakolin	(70 %)

3.) Die Struktur der Verbindungen 8-G

Die Strukturformel 8 ergibt sich aus den Molekulargewichten und den Verbrennungsanalysen. Die im IR bei jeweils 1535 cm^{-1} liegende Bande für die $>C=\overset{\oplus}{N}-$Gruppe und die wie bei den Verbindungen 4-A und 4-B um 3450 cm^{-1} zu findende Absorption der N-H-Streckschwingung stützen den Strukturvorschlag 8-G.

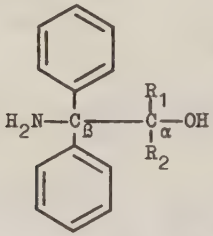


IR-Spektrum der Verbindung 8-G-1 (R_1 = R_2 = H; KBr)

4.) Hydrolyse von 8-G zu substituierten Äthanolaminen

Bei den Verbindungen 8-G gelang es nicht, wie bei 4-A bzw. 4-B die Triphenylborangruppe thermisch abzuspalten.

Dagegen lieferte die Hydrolyse mit halbkonz. Schwefelsäure einen eindeutigen Strukturbeweis für 8-G. Es wurden dabei neben Triphenylboroxol α-substituierte ß,ß-Diphenyläthanolamine erhalten:

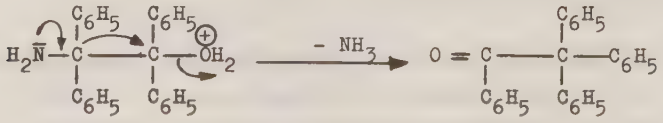


ß,ß-Diphenyläthanolamine aus 8-G

Der Grundkörper der Äthanolamine mit $R_1 = R_2 = H$ liefert im ^{1}H-KMR-Spektrum neben dem Signal der 10 aromatischen Protonen bei $\tau = 2,3$ bis 2,9 und dem Singulett bei $\tau = 6,0$ der Methylengruppe bei $\tau = 7,6$ das breite Signal der NH_2-Funktion. Bei $\tau = 4,9$ erscheint das breite Multiplett für die OH-Gruppe.

Der Grundkörper ß,ß-Diphenyläthanolamin ist der bisher einzige in der Literatur beschriebene Aminoalkohol obiger Struktur. Die Identität mit einem aus α-Amino-diphenylessigsäure durch Reduktion mit $LiAlH_4$ gewonnenen Vergleichspräparat [77] stellt auch die Struktur der restlichen Aminoalkohole sicher.

Die Ausbeute an den Aminoalkoholen ist schlecht, da sie bei den Versuchsbedingungen (siedendes Dioxan, 50-prozentige Schwefelsäure) bereits unter "Hydraminspaltung" zerfallen, indem vornehmlich in bis zu 50 % Ausbeute Benzophenon entsteht. Im Falle von $R_1 = R_2$ = Phenyl wird der Aminoalkohol über eine Pinakolinumlagerung in ß-Benzpinakolin umgewandelt, das mit 70 % Ausbeute erhalten wird:



ß-Benzpinakolin

IV. Zum Mechanismus der basenkatalysierten Dimerisierung der 1:1-Addukte 1-A und 1-B zu 4-A und 4-B

1.) Bildung der Nitrilylidzwischenstufen

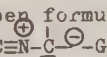
Die Einwirkung von starken Basen auf die Cyclohexyl- bzw. Isopropylisonitril-Triphenylboran-Addukte 1-A und 1-B führt über eine Reihe von Folgereaktionen zu kompliziert gebauten Endprodukten (Seite 39 ff) im Gegensatz zur Umsetzung des Benzhydrylisonitril-Triphenylboran-Addukts 1-G mit Basen, die, wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, nur in einer reversiblen Protonenabstraktion besteht.

Bei äquimolarem Umsatz verläuft der GILMAN-Test jeweils negativ [78]. Die Reaktionsmischungen der Addukte 1-A und 1-B sind abhängig vom Rest R des verwendeten Li-Organyls gelb bis violett-rot gefärbt, die des Addukts 1-G unabhängig vom Rest R einheitlich gelbbraun. Die Färbung im letzten Falle muß dem solvatisierten "Metallierungsprodukt" 1-G-Li zugeschrieben werden.

Der Angriffspunkt der Base ist bei den Addukten 1-A und 1-B wie bei 1-G das tertiäre Wasserstoffatom neben der Nitriliumgruppe. Hier sind starke Basen, wie Li-alkyle erforderlich. Bei 1-G genügt zur Protonenabspaltung wegen der gesteigerten Acidität durch die Phenylgruppen die Basizität von Amiden und Alkoholaten:

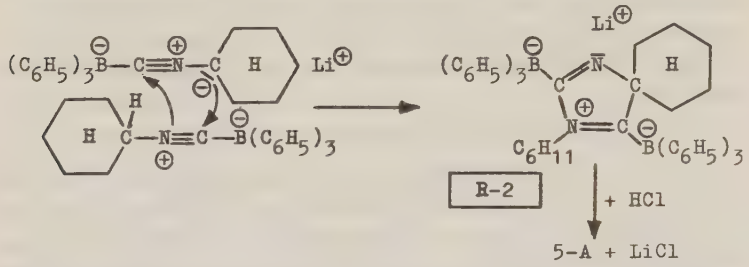
1 Reaktionsstufe R-1

Das tert.-Butylisonitriladdukt 1-C setzt sich erwartungsgemäß nicht mit LiR um und konnte zu 85 % aus einem Ansatz zurückerhalten werden. Die labileren Addukte der aromatischen Isonitrile und des n-Butylisonitrils reagieren mit Li-butyl unter Dunkelfärbung und Zersetzung.

Die oben formulierte erste Reaktionsstufe R-1 stellt mit der  -Gruppierung ein Nitrilylid dar [81], dessen 1,3-dipolare Grenzform als Borylid zu bezeichnen ist (Seite 64).

2.) Die Dimerisierung der Nitrilylidzwischenstufe zu den Verbindungen 5-A bzw. 4-A und 4-B

Aus der Struktur der Endprodukte 4-A und 4-B ist zu schließen, daß die Nitril- bzw. Borylidzwischenstufe R-1 mit noch nicht deprotoniertem 1:1-Addukt als 1,3-Dipolarophiles reagiert:



Die Formel R-2 macht die Entstehung des Dimeren 5-A durch Protonolyse verständlich, liefert jedoch für die orange-gelbe, rote bzw. violette vom Rest R der Li-organischen Verbindung abhängige Färbung der Reaktionsmischung keine Erklärung.

Erfolgt zudem die Protonolyse der gefärbten Lösung mit Wasser oder Methanol, so bildet sich nicht Verbindung 5-A, sondern die um eine Diphenylborgruppe ärmere Verbindung 4-A

Experimentell konnte nachgewiesen werden, daß unter den gleichen Bedingungen wie bei der Darstellung, die Verbindung 5-A mit Li-Organyl keinerlei Färbung ergibt und mit Li-methylat nicht durch Abspaltung von Diphenylborinsäureester in 4-A übergeht. Erst nach mehrstündigem Kochen von 5-A in THF mit Li-methylat kann eine anionische Verschiebung eines Pehylrestes erreicht werden. Dabei bildet sich jedoch mit 50 % Ausbeute die auf Seite 60 beschriebene Verbindung 6-A unter Ringerweiterung, die auch bei 140° thermisch aus 5-A erhalten wird. Ohne Methylat bleibt 5-A in siedendem Tetrahydrofuran unverändert.

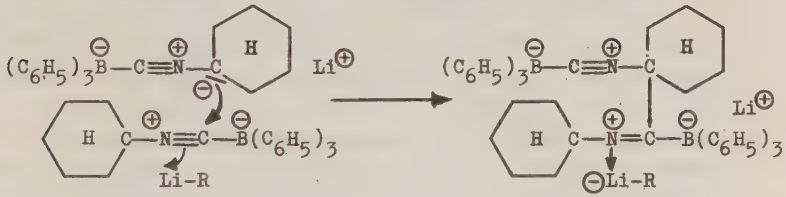
Die Eigenschaften von 5-A lassen daher den Schluß zu, daß die Abspaltung der Diphenylborgruppierung bereits vor

dem endgültigen Ringschluß stattfindet.

Eine 1,3-dipolare Aktivität des 1:1-Adduktes 1-A, wie sie für die synchrone Cycloaddition zu R-2 notwendig ist, konnte bei Versuchen mit 2,4,6-Trimethylphenyl- und Phenylnitriloxid [80], Phenylazid oder mit dem aus Benzoesäurephenylimidchlorid durch Chlorwasserstoffabspaltung gewonnenen Nitrilylids [81] als 1,3-dipolare Verbindung nicht nachgewiesen werden. In keinem Fall wurde ein Cycloadditionsprodukt erhalten.

Aus den angeführten Gründen ist die Struktur R-2 als eine erste Zwischenverbindung bei der Darstellung von 4-A und 4-B und damit ein synchroner Cycloadditionsmechanismus auszuschließen.

Bei der Annahme eines nicht synchron verlaufenden Additionsmechanismus wird sich die metallorganische Verbindung an die zusätzlich durch ein weiteres Mol Li-Organyl polarisierte und aktivierte Dreifachbindung addieren:

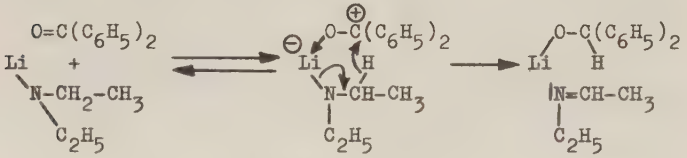


R-3

Die so gebildete, noch nicht cyclisierte Struktur R-3 ist neben der verständlichen Bildungsweise aus folgenden Gründen wahrscheinlich:

△ Zur Bildung von R-3 sind, wie experimentell bestätigt, äquimolare Mengen an 1:1-Addukt und Li-Organyl aufzuwenden. Wird nämlich das Addukt 1-A mit LiR im Molverhältnis 2 : 1 umgesetzt und anschließend mit Methanol zersetzt, so wird neben 4-A das 1:1-Addukt 1-A zu etwa 50 % wiedergewonnen. Zur synchronen Cycloaddition zu R-2 wäre, wie oben beschrieben, nur 1 Mol LiR zur Umsetzung von 2 Mol Addukt erforderlich.

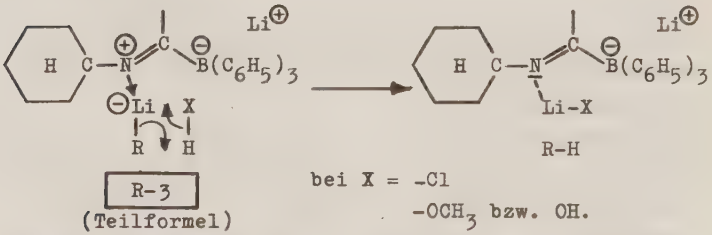
△ Onium-at-Komplexe von Li-Organylen als LEWIS-Säuren an Stickstoff- oder Sauerstoffverbindungen mit freiem Elektronenpaar sind in Lösung bekannt und als gelbe bis rote Verbindungen beschrieben. G. WITTIG und Mitarbeiter formulieren z. B. für die Umsetzung von Benzophenon mit Li-diäthylamid wegen der vorübergehend auftretenden Färbung, einen onium-at-Komplex, der unter Hydridwanderung abreagiert [82]:



onium-at-Komplex

Lithium-diphenylamid, das kein Hydridion aus der α-Stellung mehr übertragen kann, bildet mit Benzophenon einen isolierbaren, tief weinroten onium-at-Komplex [2].

△ Der unterschiedliche Protonolyseverlauf von R-3 mit Chlorwasserstoff zu 5-A bzw. mit Methanol zu 4-A wird erklärbar. In beiden Fällen wird zuerst das koordinativ als at-Komplex gebundene Li-Organyl zum Kohlenwasserstoff hydrolysiert:

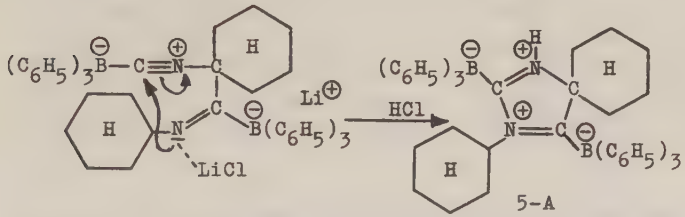


R-3
(Teilformel)

bei X = -Cl
-OCH_3 bzw. OH.

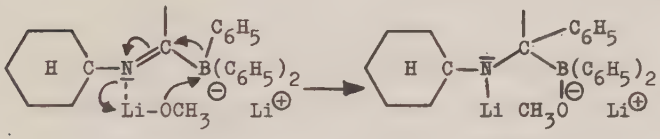
Daneben entsteht bei der Protonolyse mit <u>Chlorwasserstoff</u> Lithiumchlorid, das sich dem restlichen Molekül gegenüber indifferent verhält: Über das nun nicht mehr koordinativ gebundene, freie Elektronenpaar des Azomethin-

stickstoffs schließt sich der Fünfring. Durch weitere Zugabe von HCl erhält man die N-H-Verbindung 5-A:



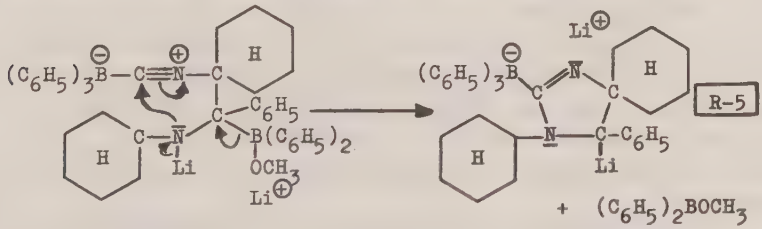
5-A

Im Falle der Methanolyse jedoch bildet sich neben dem Kohlenwasserstoff RH das stark nucleophile Methylatanion, das am vierbindigen Bor die nucleophile Verdrängung eines Phenylrestes unter 1,2-Verschiebung bewirkt:



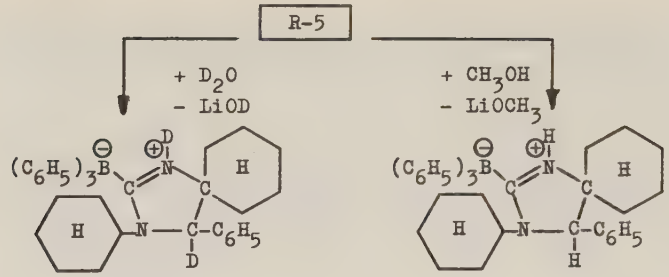
R-4
(Teilformel)

Dieses Umlagerungsprodukt R-4 bildet nun nach oder unter gleichzeitiger Abspaltung des Diphenylborinsäure-Restes wegen der günstigen 1-5-Stellung der Li-Amid-Gruppe zum positiv induzierten Nitriliumkohlenstoffatom den Imidazolinring unter Bildung der Reaktionsstufe R-5:



R - 4

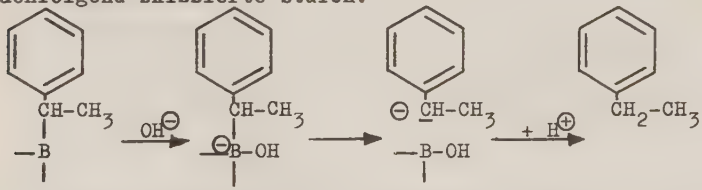
R-5



4-A-D 4-A

Die restliche Protonolyse von R-5 liefert die erhaltene Verbindung 4-A neben Tetraphenyldiboroxid (74 % Ausbeute, s. Seite 40).

Die alkalische Solvolyse der B-C-Bindung in Benzylborverbindungen mit dreibindigem Bor verläuft schnell über nachfolgend skizzierte Stufen:



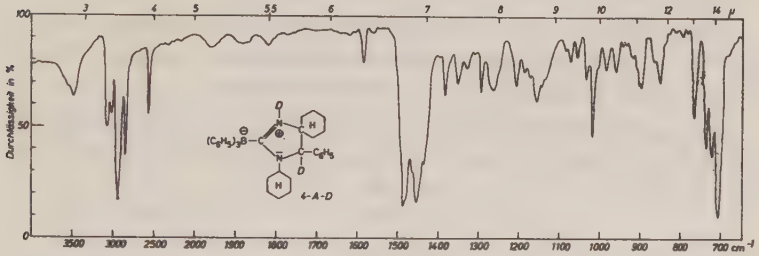
Diese in neuester Zeit von H. C. BROWN und Mitarbeitern[83] eingehend untersuchte Spaltungsreaktion ist auf den vorliegenden Fall der Abspaltung einer Diphenylborgruppe aus R-4 direkt anzuwenden.

3.) Nachweis der Zwischenstufe R-5 durch Markierung mit Deuterium

Die Metallierung der letzten Stufe R-5 ist direkt nachweisbar, wenn die gesamte Protonolyse mit schwerem Wasser durchgeführt wird. Man erhält dabei die Verbindung 4-A-D, die neben der N-D-Gruppe auch in der Benzylstellung deuteriert ist, wodurch die Lithiumpositionen in R-5 bewiesen sind.

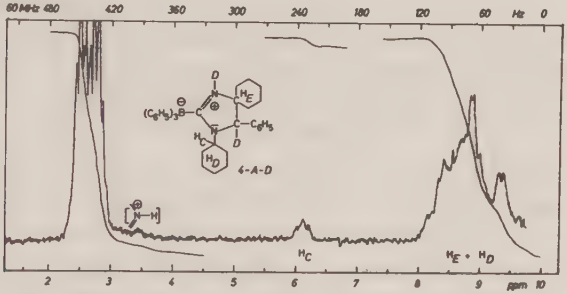
Die Lage der Deuteriumatome wurde spektroskopisch ermittelt. Im IR-Spektrum von 4-A-D ist gemäß der

1 : $1/\sqrt{2}$-Regel die scharfe Bande bei 2560 cm^{-1} der N-D-Streckschwingung zuzuordnen [84]. Die Regel besagt, daß bei ausgeschlossenen Kopplungen mit anderen Frequenzen die Wellenzahlen der X-H-bzw. X-D-Streckschwingungsbande wegen der gegenüber dem Wasserstoff doppelten Masse des Deuteriums sich zueinander wie 1 : $1/\sqrt{2}$ verhalten. Danach wird die C-D-Streckschwingungsbande bei 3100 cm^{-1} erwartet. Die ist jedoch, wahrscheinlich wegen der geringen Intensität, nicht auszumachen.



IR-Spektrum der Verbindung 4-A-D (KBr)

Die hier überlegene ^{1}H-KMR-Spektroskopie erlaubt eine eindeutige Zuordnung.



^{1}H-KMR-Spektrum der Verbindung 4-A-D (150 mg/ml $CDCl_3$)

Im Vergleich zum ^{1}H-KMR-Spektrum der Verbindung 4-A (Seite 43) fehlt nämlich das Signal für das N-H-Proton H_A bei τ = 3,55, sowie das scharfe Singulett bei τ = 5,75 für

das benzylische Proton H_B. An diesen Positionen sitzen in 4-A-D anstelle der Wasserstoffatome Deuteriumatome.

Die vorgeschlagene Reaktionsstufe R-1 konnte im Falle des Benzhydrylisonitril-Addukts 1-G abgefangen und damit bewiesen werden. Der benötigte äquimolare Umsatz von Li-Organyl, die intensive Färbung der dabei resultierenden Reaktionsmischung und die Abspaltung eines Diphenylborrestes bei der Methanolyse fordern die Formulierung eines stufenweisen Reaktionsverlaufs, etwa über die skizzierten Reaktionsstufen R-3 und R-4.

Diese Zwischenstufen R-3 und R-4 mögen als Arbeitshypothese gelten, da sie zwar dem Reaktionsverlauf gerecht werden, jedoch streng nicht zu beweisen sind.

Der Aufbau der bereits um die Diphenylborgruppe ärmere Verbindung R-5 konnte durch den Deuterierungsversuch bewiesen werden.

E X P E R I M E N T E L L E R T E I L

Vorbemerkungen

Die angegebenen Schmelzpunkte sind unkorrigiert. Sie wurden mit einem Heizmikroskop der Firma H. Bock (Bad Oeynhausen) bestimmt.

Die Ermittlung der Molekulargewichte erfolgte, wenn nicht anders vermerkt, thermoelektrisch mit einem Dampfdruck-Osmometer der Firma Mechrolab Inc., Calif., Modell 301 A.

Die IR-Spektrogramme wurden an einem Doppelstrahlmonochromator Nr. 86 der Firma Leitz, die Protonenresonanzspektren an einem 60 MHz-Gerät "JEOL" der Japan Electron Optics, Tokio, die ^{11}Bor-Kernresonanzspektren an einem Gerät HA-100 der Firma Varian aufgenommen.

Für die Aufnahme der ^{11}Bor-Kernresonanzspektren bin ich Herrn Prof. Dr. H. Nöth und Herrn Diplomchemiker H. Vahrenkamp, München, zu Dank verpflichtet.

Für die Aufnahme der Massenspektren an einem Gerät Atlas CH-4 danke ich Diplomchemiker Dr. A. Haag.

1.) Die Darstellung der 1:1-Addukte aus Isonitrilen und Triphenylboran

Allgemeine Vorschrift

Apparatur: Dreihalskolben (250 ml), Tropftrichter mit Druckausgleich, KPG-Rührer und Rückflußkühler mit Trockenrohr; als Schutzgas strömender, nachgereinigter Stickstoff.

Zu der Lösung von 24 g (0,1 Mol) Triphenylboran [84] in 100 ml absol. Tetrahydrofuran wird unter Eiskühlung die äquimolare Menge Isonitril innerhalb von 5 Minuten getropft. Nach dem Abziehen der Hauptmenge des Lösungsmittels im Wasserstrahlvakuum bei 30 bis 40° wird das schon teilweise kristalline Reaktionsprodukt mit 150 ml Methanol versetzt, und die weiße Kristallmasse nach kurzem Stehenlassen abgesaugt.

Cyclohexylisonitril und Triphenylboran (1-A)

Das Isonitril wurde aus dem Formamid durch Wasserabspaltung mit Phosphoroxychlorid [39] erhalten. 1-A wird aus Aceton umkristallisiert. Schmp.: 126 - 28° (Zers.). Ausbeute: 31,2 g (89 % d. Th. bezogen auf Triphenylboran)

Analyse von 1-A, $C_{25}H_{26}BN$ (351,3)

Einwaage: 4,756 mg; 14,971 mg CO_2, 3,257 mg H_2O
9,105 mg; 0,314 ccm N_2 bei 26° und 745 mm Hg

Gef.: C 85,91 % H 7,66 % N 3,85 %
Ber.: C 85,47 % H 7,47 % N 3,99 %

Molekulargewichtsbestimmung

Ebullioskopisch in Chloroform; d = 1,48, molare Siedepunktserhöhung: 3,88 10^3; jeweils 75 ml Lösungsmittel.

Einwaage: 419 mg, $\Delta T = 0{,}042°$. MG: 340
445 mg, $\Delta T = 0{,}045°$. MG: 346

Isopropylisonitril und Triphenylboran (1-B)

Isopropylisonitril wurde aus dem Formamid durch Wasserabspaltung bei 75° mit Tosylchlorid in Chinolin dargestellt und im Wasserstrahlvakuum in einer nachgeschalteten Kühlfalle (Aceton-Trockeneis) aufgefangen [85]. 86 - 88°/760 Torr. Zur Reinigung wird das Addukt aus Aceton mit Methanol umgefällt (nicht erwärmen!). Schmp.: 105 - 108° (Zers.). Ausbeute: 16,8 g (54 % d. Th.)

Analyse von 1-B, $C_{22}H_{22}BN$ (311,3)

Einwaage: 4,872 mg; 15,123 mg CO_2, 3,143 mg H_2O
5,063 mg; 0,201 ccm N_2 bei 21° und 738 mm Hg

Gef.: C 84,71 % H 7,22 % N 4,43 %
Ber.: C 84,89 % H 7,12 % N 4,50 %

Molekulargewichtsbestimmung

Thermoelektrisch in Chloroform bei 37°.
Einwaage: 47,25 mg / 5 ml ; 0,0311 m. MG: 303,9

tert.-Butylisonitril und Triphenylboran (1-C)

Das tert.-Butylisonitril wurde nach der gleichen Methode wie das Isopropylisonitril dargestellt. Siedepkt.: 94 - 95° bei 760 mm Hg.
1-C wird aus Aceton umkristallisiert. Schmp.: 150 - 55° unter Zersetzung. Ausbeute: 23,7 g (73 % d. Th.)

Analyse von 1-C, $C_{23}H_{24}BN$ (325,3)

Einwaage: 3,861 mg; 11,973 mg CO_2, 2,397 mg H_2O
6,152 mg; 0,229 ccm N_2 bei 26° und 741 mm Hg

Gef.: C 84,63 % H 7,52 % N 4,14 %
Ber.: C 84,93 % H 7,44 % N 4,31 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°:

Einwaage: 68,74 mg / 5 ml; 0,0427 m. MG: 322,0

n-Butylisonitril und Triphenylboran (1-D)

Das Isonitril wurde wie die voranstehenden erhalten.
1-D wird zur Reinigung aus der gesättigten Lösung in Aceton mit Methanol umgefällt. Nicht erhitzen!
Schmp.: 94 - 97° (Zers.). Ausbeute: 21,2 g (65 % d. Th.)

Analyse von 1-B, $C_{23}H_{24}BN$ (325,3)

Einwaage: 4,787 mg; 14,834 mg CO_2, 3,219 mg H_2O
7,421 mg; 0,285 ccm N_2 bei 27° und 734 mm Hg

Gef.: C 84,57 % H 7,52 % N 4,22 %
Ber.: C 84,93 % H 7,44 % N 4,31 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°:

Einwaage: 32,71 mg / 5 ml; 0,0204 m. MG: 321,0

4-Diäthylaminophenylisonitril und Triphenylboran (1-F)

Die Wasserabspaltung aus dem Formamid zum Isonitril wurde mit Phosphoroxychlorid vorgenommen [39]. Zur Reinigung des

Addukts wird in möglichst wenig Aceton in der Kälte gelöst und durch Methanolzusatz bei - 78° auskristallisiert.
Schmp.: 109 - 111° (Zers.) Ausbeute: 30,1 g (72 % d. Th.)

Wegen der Zersetzlichkeit von 1-F konnte keine richtige Elementaranalyse erhalten werden.

Molekulargewichtsbestimmung von 1-F, $C_{29}H_{29}BN_2$ (416,4)

Einwaage: 55,69 mg / 5 ml; 0,0275 m. MG: 405
121,30 mg / 5 ml; 0,0614 m. MG: 395
Die Messungen erfolgten in Benzol bei 37°.

Benzhydrylisonitril und Triphenylboran (1-G)

Das Isonitril wurde nach der Phosgen-Methode dargestellt.[86] In Abweichung von der allgemeinen Vorschrift muß das Addukt 1-G bei 0 bis 10° mit Methanol aus der THF-Lösung ausgefällt werden. In THF-Lösung zerfällt das Addukt bei Temperaturen über 30° wieder. Zur Reinigung wird unter Eiskühlung mit Methanol aus Aceton umgefällt.
Schmp.: 78 - 82° (Zers.) Ausbeute: 31,3 g (72 %)

Analyse von 1-G, $C_{32}H_{26}BN$ (435,4)

Einwaage: 4,232 mg; 13,625 mg CO_2, 2,352 mg H_2O
3,387 mg; 0,098 ccm N_2 bei 25° und 724 mm Hg

Gef.: C 87,87 % H 6,22 % N 3,16 %
Ber.: C 88,01 % H 5,96 % N 3,21 %

Eine Molekulargewichtsbestimmung konnte nicht durchgeführt werden, da sich das Addukt 1-G in benzolischer und chloroformischer Lösung bei 37° schnell zersetzt.

Phenylisonitril und Triphenylboran (1-E)

Phenylisonitril wurde nach der klassischen Methode aus Anilin, Chloroform und Ätznatron erhalten [87]. Die Darstellung dieses Addukts 1-E weicht von der allgemeinen Vorschrift wie folgt ab: Die Lösung von 0,1 Mol Triphenylboran in THF wird auf -70° gekühlt; dabei kristallisiert

die Borverbindung zum größten Teil in feiner Verteilung wieder aus. Beim Zutropfen der äquimolaren Menge des Isonitrils, das mit dem gleichen Volumen an Tetrahydrofuran verdünnt wurde, bildet sich eine klare, orangegelbe Lösung, aus der nach einer Stunde 1-E mit Methanol ausgefällt (anreiben!) und wie bei 1-F angegeben, gereinigt wird: körnige, stark lichtbrechende Kristalle. Schmp.: 75 - 85° (Zers.) Ausbeute: 18 g (52 %)

Analyse von 1-E, $C_{25}H_{20}BN$ (345,3)

Einwaage: 4,356 mg; 13,903 mg CO_2, 2,333 mg H_2O
7,359 mg; 0,256 ccm N_2 bei 27° und 735 mm Hg

Gef.: C 87,10 % H 5,99 % N 3,82 %
Ber.: C 86,97 % H 5,84 % N 4,06 %

Wegen der Zersetzlichkeit der Verbindung ließ sich auch von 1-E thermoelektrisch kein Molekulargewicht bestimmen.

2.) Die Spaltung der Addukte 1 mit γ-Picolin

Spaltung des Triphenylboran-Cyclohexylisonitril-Addukts 1-A

2 g (5,7 mMol) des Addukts 1-A wurden unter N_2 in 5 ml γ-Picolin gelöst und erwärmt. Bei 125 - 130° färbt sich die vorher farblose Lösung braun. Nach einer halben Stunde wurde gekühlt, mit 80 ml Methanol und unter Anreiben langsam in 10 ml Wasser versetzt, wobei sich das Bortriphenyl-γ-Picolin-Addukt kristallin abschied. Zur Reinigung kristallisierte man aus Benzol mit 10 % Methanol um. Würfelige Kristalle. Schmp.: 175 - 77° (Zers., Sintern ab 170°). Ausbeute: 1,47 g (77 % d. Th.).

Spaltung des Triphenylboran-Phenylisonitril-Addukts 1-E

2 g (5,8 mMol) des Addukts 1-E wurden bei Raumtemperatur mit 5 ml γ-Picolin übergossen. Unter Rühren ging 1-E mit geringer Wärmetönung in Lösung. Nach einigen Minuten konnte wie oben das Triphenylboran-γ-Picolin-Addukt mit Methanol ausgefällt werden. Schmp.: 175 - 77° (Zers.) Ausbeute: 1,32 g (68 %)

Der Mischschmelzpunkt der erhaltenen Addukte mit einem in Benzol aus Triphenylboran und γ-Picolin hergestellten Vergleichspräparat lag bei 174 - 77° (Zers.). Die bandenreichen IR-Spektren der beiden Addukte waren mit dem der Vergleichssubstanz vollkommen identisch.
Auf den zusätzlichen Nachweis der Isonitrile wurde verzichtet, da sie ohnehin am typischen Geruch zu erkennen waren.

3.) Die thermische Umlagerung und Dimerisierung der Addukte 1 zu den 2,5-Diboradihydropyrazinen 3

1,4-Dicyclohexyl-2,2,3,5,5,6-hexaphenyl-2,5-diboradihydropyrazin 3-A

7,0 g (20 mMol) des Cyclohexylisonitriladdukts 1-A werden im Einschlußrohr unter Stickstoff eine halbe Stunde bei 150° gehalten. Die braune, glasige Masse wird mit 10 ml Benzol in der Hitze aufgenommen und durch Zusatz von 20 ml Methanol die Verbindung 3-A ausgefällt. Das Filtrat enthält braune, harzige Produkte. Umkristallisieren aus Benzol oder Chloroform mit Methanol.
Schmp. (am Kupferblock): 339 - 41° (Zers.).
Ausbeute: 1,55 g (22 % d. Th.)

Analyse von 3-A, $C_{50}H_{52}N_2B_2$ (702,6)

Einwaage: 4,392 mg; 13,825 mg CO_2, 2,940 mg H_2O
3,435 mg; 0,129 ccm N_2 bei 24° und 718 mm Hg

Gef.: C 85,90 % H 7,50 % N 4,08 %
Ber.: C 85,47 % H 7,47 % N 3,99 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°

Einwaage: 67,14 mg / 5 ml; 0,0187 m. MG: 717,7
41,50 mg / 5 ml; 0,0117 m. MG: 709,4

1,2,2,3,4,5,5,6-Octaphenyl-2,5-diboradihydropyrazin 3-E

3,5 g (10 mMol) des lufttrockenen, farblosen Phenylisonitril-addukts 1-E werden am Boden eines 250 ml Erlenmeyer-Kolbens gleichmäßig verteilt und die stark exotherme Reaktion durch kurzes Eintauchen in ein ca. 90° warmes Wasserbad in Gang gebracht. Das Kristallpulver schmilzt zu einer braunen Masse zusammen, die mit 50 ml Methanol am Rückfluß ausgekocht wird. Das in Methanol vollkommen unlösliche Kristallpulver wird aus Benzol oder Chloroform umkristallisiert. Stark lichtbrechende, prismatische Kristalle. Schmp.: 286 - 88° (Zers.); Ausbeute: 2,5 g (72 % d. Th.).

Analyse von 3-E, $C_{50}H_{40}B_2N_2$ (690,3)

Einwaage: 4,414 mg; 14,054 mg CO_2, 2,245 mg H_2O
9,713 mg; 0,390 ccm N_2 bei 26° und 734 mm Hg

Gef.: C 86,70 % H 5,67 % N 4,42 %
Ber.: C 86,97 % H 5,84 % N 4,06 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°

Einwaage: 36,25 mg / 5 ml; 0,0107 m. MG: 678

△ Bei der Durchführung der Umlagerung und Dimerisierung von 3,5 g (10 mMol) 1-E in 10 ml siedenden Benzols wurden nur 630 mg der Verbindung 3-E (Ausbeute: 18 %) neben viel öligem Harz erhalten.

△ Wird die Lösung des Triphenylborans in THF bei Raumtemperatur mit Phenylisonitril versetzt, so kommt die Mischung ins Sieden und man erhält 3-E in stark wechselnden Ausbeuten zwischen 2 und 10 % d. Th.

1,4-Di-(4-diäthylaminophenyl)-2,2,3,5,5,6-hexaphenyl-2,5-diboradihydropyrazin 3-F

Die Verbindung 3-F wird wie 3-E aus 1-F dargestellt. Die Reaktion ist mit fächelnder Flamme in Gang zu bringen. Es bildet sich eine grünbraune Schmelze, die bald erstarrt. Umkristallisieren aus Benzol. Hellgelbe, würfelige Kristalle. Schmp.: 275 - 80° (Zers.); Ausbeute: 89 % d. Th.

Analyse von 3-F, $C_{58}H_{58}B_2N_4$ (824,8)

Einwaage: 4,277 mg; 13,181 mg CO_2, 2,682 mg H_2O
5,724 mg; 0,312 ccm N_2 bei 28° und 742 mm Hg

Gef.: C 84,11 % H 7,01 % N 5,97 %
Ber.: C 84,47 % H 7,07 % N 5,83 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°

Einwaage: 126,63 mg / 5 ml; 0,0310 m. MG: 817
66,16 mg / 5 ml; 0,0160 m. MG: 827

4.) Oxydativer Abbau des Octaphenyl-2,5-diboradihydropyrazins 3-E mit Chromyltrichloracetat

Apparatur: Dreihalskolben (2 l), KPG-Rührer, Rückflußkühler mit Trockenrohr, Tropftrichter mit Druckausgleich.

Zur Suspension von 6,9 g (10 mMol) der Verbindung 3-E in 100 ml CCl_4 wurden bei Raumtemperatur innerhalb von 15 Minuten 500 ml einer 0,25 molaren Lösung von Chromyltrichloracetat in CCl_4 zugetropft [31]; keine Wärmetönung. Nach 10stündigem Kochen am Rückfluß wurden 20 g wasserfreie Oxalsäure zugesetzt, die organische Phase abgetrennt und mit Äther nachgewaschen. Die wässrige Phase wurde alkalisch gestellt und wasserdampfdestilliert bis ca. 1 l übergegangen war. Das Destillat wurde mit verd. Salzsäure angesäuert, und das Wasser am Rotationsverdampfer abgezogen. Eine gelblichweiße Kristallmasse blieb zurück, die nach dem IR-Spektrum Anilinhydrochlorid darstellte. Ausbeute: 65 mg (5 %).
Aus der organischen Phase wurden mit Bikarbonat evtl. vorhandene Säuren ausgeschüttelt und nach dem Ansäuern wieder in Äther aufgenommen. Dieser saure Auszug eingeengt und mit Diazomethan bis zur bestehenden Gelbfärdung versetzt. Die gaschromatographische Analyse dieser Lösung (2 m Didecylphthalat auf Kieselgur, 150° Säulentemperatur und He als Trägergas) lieferte Trichloressigsäuremethylester als Hauptmenge und nur Spuren von Benzoesäuremethylester.

Im öligen Rückstand des neutralen Auszugs wurde gaschromatographisch an einer Glasperlensäule mit 0,25 % Siliconöl Benzophenon als Abbauprodukt nachgewiesen (Fraktometer Perkin - Elmer 116; Säulentemperatur 170° und Einspritzblock 355°. N_2 als Trägergas mit 27 ml/min. Die Retentionszeit für Benzophenon lag bei 14,2 min. Durch Zumischen von Vergleichsbenzophenon entstand kein neuer Peak. Quantitativ wurde das Benzophenon als Dinitrophenylhydrazon erfaßt. Ausbeute: 1,62 g (48 %, aus Eisessig umkristallisiert). Schmp.: 239 - 240°. Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat zeigte keine Depression.

5.) Die Reaktion von Tris-p-dimethylaminophenylboran mit Cyclohexylisonitril

Darstellung der Verbindung 3-H

Apparatur: s. Darstellung der 1:1-Addukte 1

Zur gelblichen Lösung von 3,7 g (10 mMol) Tris-p-dimethylaminophenylboran [42] wurden bei Raumtemperatur ohne merkliche Erwärmung 1,5 g Cyclohexylisonitril zugetropft. Nach viertelstündigem Rühren wird aus einer Probe die unveränderte Borverbindung in Form von hellgelben Nadeln zurückerhalten. Während zweistündigem Kochen am Rückfluß färbt sich die Reaktionsmischung langsam grauviolett und auf Methanolzusatz scheiden sich farblose Kristalle ab. Umkristallisieren aus Chloroform und Methanol. Schmp.: 283 - 86° (Zers., schnell Aufheizen am Kupferblock)

Analyse von 3-H, $C_{62}H_{82}N_8B_2$ (961,0)

Einwaage: 4,395 mg; 12,432 mg CO_2, 3,324 mg H_2O
3,314 mg; 0,354 ccm N_2 bei 26° und 735 mm Hg

Gef.: C 77,19 % H 8,46 % N 11,83 %
Ber.: C 77,49 % H 8,63 % N 11,66 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°

Einwaage: 66,10 mg / 5 ml; 0,0142 m. MG: 931

6.) Die Reaktion von α-Pyridylisonitril mit Triphenylboran

a) Darstellung von α-Pyridylisonitril

Apparatur: Dreihalskolben (2 l), KPG-Rührer, Rückflußkühler; Einleitungsrohr mit trichterförmigem Ansatz.

In die eisgekühlte Mischung von 49 g (0,4 Mol) α-Formylaminopyridin, 135 ml Triäthylamin und 200 ml Methylenchlorid werden im Stickstoffstrom 40 g Phosgen, das vorher in einer Kühlfalle ausgefroren wurde, eingeleitet. Die Reaktionsmischung färbt sich dunkelbraun. Nach 30 min Reaktionszeit wird mit 200 ml 10 n Natronlauge zersetzt, die organische Phase abgetrennt, mit Na_2SO_4 getrocknet. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels am Rotationsverdampfer, wobei das Bad 30° nicht übersteigen darf, bleibt ein dunkelbraunes Öl zurück, aus dem bei 25 - 30°/0,005 Torr das α-Pyridylisonitril als hellgelbe Flüssigkeit übergeht ($\nu_{N\equiv C}$: 2110 cm^{-1}). Ausbeute: 11,0 g (26 %)
Bei der Rektifikation des Isonitrils darf die Badtemperatur 50° keinesfalls übersteigen, da sonst spontane Selbstzersetzung eintritt. Bei Raumtemperatur verfärbt sich das Isonitril innerhalb von Minuten braunschwarz.

b) Umsetzung mit Triphenylboran (Darstellung von 2-J und 2-JJ)

Wie bei der Darstellung des Phenylisonitriladdukts 1-E wurden zu 24,0 g (0,1 Mol) Triphenylboran in 70 ml THF bei - 70° 10,5 g rohes α-Pyridylisonitril zugegeben. Nach einer Stunde wurde die Kühlung entfernt und mit Methanol versetzt, worauf sich Kristalle in Form gelblicher Blättchen abschieden. Umkristallisieren aus

Chloroform mit Methanol oder Toluol. Schmp.: 215 - 20° (Zers.; Sintern ab 160°). Ausbeute an 2-J: 8,5 g (25 %)

Nach dem Einengen der Mutterlauge kristallisierte der Rückstand zu einem Kristallbrei durch. Die in Methanol unlöslichen, farblosen Kristalle wurden nach dem Absaugen aus Benzol umkristallisiert. Faserige Blättchen.
Schmp.: 188 - 92° (Zers.; Sintern ab 175°).
Ausbeute an 2-JJ/Methanol: 6,6 g (18 %)

Analyse von 2-J, $C_{24}H_{19}N_2B$ (346,3)

Einwaage: 4,190 mg; 12,818 mg CO_2, 2,105 mg H_2O
3,350 mg; 0,246 ccm N_2 bei 24° und 730 mm Hg

Gef.: C 83,49 % H 5,62 % N 8,10 %
Ber.: C 83,25 % H 5,53 % N 8,09 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°

Einwaage: 34,35 mg / 5 ml; 0,0202 m. MG: 340,1

Analyse von 2-JJ/Methanol, $C_{25}H_{23}N_2BO$ (378,3)

Einwaage: 3,523 mg; 10,235 mg CO_2, 2,010 mg H_2O
3,104 mg; 0,198 ccm N_2 bei 27° und 730 mm Hg

Gef.: C 79,29 % H 6,39 % N 6,97 %
Ber.: C 79,37 % H 6,13 % N 7,33 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°

Einwaage: 27,30 mg / 5 ml; 0,0150 m. MG: 363

c) Thermische Umwandlung von 2-J in 2-JJ/Methanol

0,5 g der Verbindung 2-J wurden 1 Stunde lang unter N_2 bei 250° gehalten. Nach dem Aufnehmen der Schmelze mit ca. 2 ml Benzol und dem Zusatz von 5 ml Methanol wurde eingedunstet. Der erhaltene Kristallbrei wurde am Tonteller abgedrückt. Umkristallisieren aus Benzol.
Schmp.: 186 - 90° (Zers.). Ausbeute: 240 mg (42 %)

Das Produkt ist identisch mit dem Nebenprodukt beim vorhergehenden Versuch:

△ Die R_f-Werte auf der Dünnschicht sind gleich (Kieselgel G nach STAHL; Laufmittel: Essigester; Nachweis: Besprühen mit konz. Schwefelsäure und 10 min bei 100° halten: gelbbraune Flecke):
$R_{f(2\text{-}J)}$: 0,55 und $R_{f(2\text{-}JJ/Methanol)}$: 0,63.

△ Mischschmelzpunkt: 185 - 90°

△ Die IR-Spektren der beiden Verbindungen sind identisch.

Ohne Methanolzusatz bei der Aufarbeitung der Schmelze konnte kein kristallisiertes Produkt erhalten werden.

d) Die saure Hydrolyse von 2-JJ/Methanol

4,9 g 2-JJ/Methanol wurden in 30 ml THF mit 10 ml 50-prozentiger Schwefelsäure versetzt und 4 Stunden lang unter nachgereinigtem Stickstoff gekocht. Die Aufarbeitung der schwach gelb gefärbten Lösung lieferte drei Fraktionen:

△ Neutralfraktion: 1,3 g nicht zu identifizierendes Öl, das nur Spuren von Benzophenon enthielt (DNP).

△ Säurefraktion: 490 mg Triphenylboroxol (36 %)
Schmp.: 206 - 8°

△ Basenfraktion: 2,1 g (57 %) N-Benzhydryl-α-aminopyridin
Schmp.: 102 - 3°

Analyse des N-Benzhydryl-α-aminopyridins, $C_{18}H_{16}N_2$ (260,4)

Einwaage: 3,775 mg; 11,480 mg CO_2, 2,060 mg H_2O
4,220 mg; 0,415 ccm N_2 bei 26° und 738 mm Hg

Gef.: C 83,00 % H 6,11 % N 10,83 %
Ber.: C 83,05 % H 6,19 % N 10,76 %

Der Mischschmelzpunkt mit einem aus Benzhydrylchlorid und α-Aminopyridin gewonnenen Vergleichspräparat war [88] nicht erniedrigt. Die IR-Spektren beider Verbindungen sind identisch.

7.) Die Umsetzung der 1:1-Addukte 1-A und 1-B mit Lithium-n-butyl; Methanolyse

a) Darstellung von 4-A

Apparatur: Dreihalskolben (250 ml), mechanischer Rührer, Tropftrichter mit Druckausgleich und Gaseinleitungsrohr; $CaCl_2$-Trockenrohr. Nachgereinigter Stickstoff als Schutzgas. Kühlung mit einer Eis-Kochsalz-Mischung.

Zu 3,51 g (10 mMol) Cyclohexylisonitriladdukt 1-A in 20 ml absol. THF werden im Laufe von 5 min 10 ml (11,2 mMol) einer petrolätherischen Lösung von Li-n-butyl (1ml Lösung entspricht 1,12 mMol Li-n-butyl; Doppeltitration mit Benzylchlorid nach GILMAN [89]) zugetropft. Die Lösung färbt sich gelborange und am Ende der Zugabe wird der GILMAN-Test positiv [78]. Auf Zugabe einiger ml Methanol entfärbt sich die Mischung. Die Kühlung wird entfernt, und die Reaktionslösung mit weiteren 50 ml Methanol und anschliessend langsam mit 10 ml Wasser versetzt. Das Produkt 4-A scheidet sich dann im Laufe einer halben Stunde ab (evtl. Anreiben einer Probe!). Die Reinigung erfolgt durch Umkristallisieren aus einem Benzol-Methanol-Gemisch (etwa 1 : 2). Schmp.: 204 - 206°; weiße Blättchen. Ausbeute: 2,10 g (78 %).

Analyse von 4-A, $C_{38}H_{44}N_2B$ (539,6)

Einwaage: 4,238 mg; 13,165 mg CO_2, 2,980 mg H_2O
3,123 mg; 0,150 ccm N_2 bei 23° und 713 mm Hg

Gef.: C 84,76 % H 7,87 % N 5,20 %
Ber.: C 84,58 % H 8,22 % N 5,19 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°

Einwaage: 68,15 mg / 5 ml; 0,0252 m. MG: 540,9

b) Darstellung von 4-B

Die Darstellung von 4-B verläuft wie die voranstehend beschriebene von 4-A. 4-B ist etwas leichter löslich. Deshalb wird die Reaktionslösung zunächst am Rotationsverdampfer eingeengt und dann mit 50-prozentigem wässr. Methanol versetzt, wobei 4-A in Form feiner Blättchen anfällt. Umkristallisieren aus Aceton mit Methanol. Schmp.: 190 - 92° (Zers.) Ausbeute aus 3,1 g (10 mMol) 1-B: 1,35 g (59 % d. Th.).

Analyse von 4-B, $C_{32}H_{35}N_2B$ (458,5)

Einwaage: 3,930 mg; 12,053 mg CO_2, 2,732 mg H_2O
5,028 mg; 0,282 ccm N_2 bei 25° und 732 mm Hg

Gef.: C 83,70 % H 7,77 % N 6,18 %
Ber.: C 83,83 % H 7,69 % N 6,11 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°

Einwaage: 63,09 mg / 5 ml; 0,0278 m. MG: 453,9

c) Zusatzbemerkungen zur Darstellung von 4-A und 4-B

△ Mit Li-phenyl oder Li-p-dimethylaminophenyl [89] als Base werden 4-A und 4-B mit den gleichen Ausbeuten wie oben erhalten. Li-phenyl liefert eine tiefrote, die andere Base eine violette Färbung der Reaktionslösung.

△ Die mit den unterschiedlichen Basen hergestellten Verbindungen 4-A und 4-B waren jeweils IR-spektroskopisch, dünnschichtchromatographisch (Kieselgel G nach STAHL mit Benzol als Laufmittel. $R_{f(4-A)}$: 0,58 und $R_{f(4-B)}$: 0,49) und nach den jeweiligen Mischschmelzpunkten identisch.

△ Das 1:1-Addukt 1-A setzt sich nicht mit Li-piperidid oder Li-methylat um.

d) Die Erfassung der Nebenprodukte bei der Darstellung der Verbindung 4-A

Obiger Ansatz zur Darstellung von 4-A wurde verdreifacht durchgeführt, d. h. 30 mMol 1-A eingesetzt.
Ausbeute: 6,5 g Verbindung 4-A (77,4 % d. Th.)

Aufarbeitung des Filtrats

△ Nach dem Einengen des Filtrats auf etwa 50 ml unter N_2 als Schutzgas am Rotationsverdampfer wurden 20 ml ß-Picolin zugesetzt und 1,1 g Triphenylboran-ß-Picolin-Addukt erhalten. Schmp.$_{(Benzol)}$: 164 - 66° (Zers.) Das IR-Spektrum war identisch mit dem eines Vergleichspräparats. Der Mischschmelzpunkt war nicht erniedrigt.

△ Das Filtrat wurde im Alkalischen zur Trockne gebracht, um überschüssiges ß-Picolin zu entfernen. Nach dem Aufnehmen mit 10 ml Wasser wurde mit 2 n HCl angesäuert und ausgeäthert. In der org. Phase befanden sich 1,90 g Diphenylborinsäureanhydrid. Umkristallisieren aus Cyclohexan. Schmp.: 113 - 14°. Mischschmp.: 113 - 115° [55]. Diphenylborinsäure-Äthanolamin-Addukt: Schmp.: 185 - 88° (Lit. [60]: 189 - 91°).

B o r - B i l a n z

Reaktionsansatz:

10,5 g 1-A	≙	30 mMol Bor	≙ 100 %

Reaktionsprodukte:

6,5 g 4-A	≙	11,6 mMol Bor	≙ 39 %
1,1 g ß-Picolin-Triphenylboran-Addukt	≙	3,7 mMol Bor	≙ 12 %
1,9 g Tetraphenyldiboroxid	≙	11,0 mMol Bor	≙ 37 %
Erfaßte Bormenge:		26,3 mMol, entsprechend der eingesetzten Bormenge.	88 %

Bei der Darstellung von 4-A entstehen nahezu äquimolare Mengen an 4-A und Tetraphenyldiboroxid. Daraus folgt, daß bei der Bildung von 4-A die zweite Borgruppe als Diphenylborrest abegespalten wird.

e) Darstellung der deuterierten Verbindung 4-A-D

Zur Lösung von 3,51 g (10 mMol) des Cyclohexylisonitril-Addukts 1-A werden etwa 10 ml einer 1,12 n Li-phenyl-lösung zugetropft, bis der GILMAN-Test eben positiv ausfällt (Vgl. Darst. v. 4-A). Nach einigen Minuten wird mit 1 ml D_2O zersetzt und die Reaktionsmischung am Rotationsverdampfer zur Trockne gebracht. Leichtes Wasser muß ausgeschlossen werden, da das Deuteriumatom am Imoniumstickstoffatom schnell ausgetauscht wird. Der trockene Rückstand wird mit absol. Benzol ausgekocht, das Benzol abgezogen und der Extrakt aus Benzol und Petroläther mehrmals umkristallisiert. Schmp.: 202 - 206° (Zers.) Ausbeute: 1,2 g (43 %)

8.) Der chemische Abbau der Verbindungen 4-A und 4-B

a) Oxydation von 4-A mit Chromyltrichloracetat [43)]

Die Oxydation von 7,3 g (13,5 mMol) 4-A wurde, wie beim chem. Abbau der Verbindung 3-E beschrieben (S. 82), mit dem gleichen Oxydationsmittel allerdings bei Raumtemperatur durchgeführt. Im Auszug der Neutralteile fand man 0,6 g nicht umgesetztes 4-A neben Diphenyl. In der Basenfraktion erhielt man 2,6 g der Base 4-A/Base (65 % d. Th.)

b) Saure Hydrolyse von 4-A

6,4 g 4-A wurden in 50 ml Dioxan und 10 ml 50-prozentiger Schwefelsäure 12 Stunden unter Stickstoff unter Rückfluß erhitzt. Weder der saure noch der basische Auszug der Reaktionsmischung enthielten Reaktionsprodukte. Im basischen wurden 2,65 g (76,5 %) der Verbindung 4-A/Base gefunden.

c) Thermische Zersetzung von 4-A

5,00 g 4-A wurden 10 min lang auf 220° unter nachgereinigtem Stickstoff erhitzt. Nach dem Aufnehmen der Schmelze in 5 ml Benzol und dem Zusatz von 10 ml ß-Picolin fielen 1,05 g des schwerlöslichen Triphenylboran-ß-Picolin-Addukts an (61 % d. Th.). Schmp.: 164 - 66° Bei der folgenden Aufarbeitung wurden 2,2 g 4-A im Neutralauszug wiedergewonnen. In der Basenfraktion befanden sich 1,2 g 4-A/Base (79 % des Umgesetzten 4-A).

Δ Die Verbindung 4-A/Base fiel in allen Fällen als zähes, nicht destillierbares Öl an. Erst nach Tagen kristallisierte es durch. Zur Reinigung wurde aus Petroläther verlustreich umkristallisiert (Anreiben bei tiefer Temperatur). Schmp.: 83 - 85°

Analyse von 4-A/Base, $C_{20}H_{28}N_2$ (296,5)

Einwaage: 4,169 mg; 12,390 mg CO_2, 3,470 mg H_2O
2,950 mg; 0,259 ml N_2 bei 26° und 722 mm Hg

Gef.: C 81,09 % H 9,32 % N 9,53 %
Ber.: C 81,03 % H 9,54 % N 9,45 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°

Einwaage: 27,76 mg / 5 ml; 0,0189 m. MG: 294

d) Bildung des Methojodids von 4-A/Base

1 g 4-A/Base werden mit 2 ml Methyljodid in 10 ml Aceton eine Stunde unter Rückfluß erhitzt. Nach dem Abziehen des Lösungsmittels wird aus einer Methanol-Äther-Petroläther-Mischung umkristallisiert. Hellgelbe Nadeln. Schmp.: 176 - 79°; Ausbeute: 1,26 g (85 % d. Th.).

Analyse des Methojodids $C_{21}H_{31}N_2J$, (438,4)

Einwaage: 4,759 mg; 10,055 mg CO_2, 3,030 mg H_2O
2,809 mg; 0,168 ccm N_2 bei 26 ° und 722 mm Hg

Gef.: C 57,66 % H 7,13 % N 6,47 %
Ber.: C 57,53 % H 7,12 % N 6,39 %

e) Thermische Spaltung von 4-B

13,5 g 4-B wurden 2 Stunden auf 210 bis 220 unter Inertgasatmosphäre und Rühren erhitzt. Wie bei 4-A (S. 91) beschrieben fallen auf Zusatz von ß-Picolin 8,6 g Triphenylboran-ß-Picolin-Addukt an. Im Basenauszug erhielt man 5,65 g der Verbindung 4-B/Base (88 % d. Th.). Siedep.: 156 - 8°/15 Torr. Aus n-Pentan umkristallisierbar. Schmp.: 40 - 42°.

Analyse von 4-B/Base, $C_{14}H_{20}N_2$ (216,3)

Einwaage: 4,975 mg; 14,226 mg CO_2, 4,227 mg H_2O
10,093 mg; 1,146 ccm N_2 bei 24° und 742 mm Hg

Gef.: C 78,04 % H 9,50 % N 12,74 %
Ber.: C 77,73 % H 9,32 % N 12,95 %

Molekulargewichtsbestimmung in Chloroform bei 37°

Einwaage: 33,90 mg / 5 ml; 0,0316 m. MG: 214,7

f) Das Methojodid der Verbindung 4-B/Base wurde wie das der Base 4-A/Base hergestellt und gereinigt.
Schmp.: 149 - 50°; Ausbeute: 94 % d. Th.

Analyse des Methojodids von 4-B/Base, $C_{15}H_{23}N_2J$ (358,3)

Einwaage: 4,487 mg; 8,302 mg CO_2, 2,616 mg H_2O
5,209 mg; 0,376 ccm N_2 bei 26° und 739 mm Hg

Gef.: C 50,50 % H 6,52 % N 8,01 %
Ber.: C 50,29 % H 6,47 % N 7,82 %

9.) Ringöffnung des substituierten Imidazolins 4-A/Base mit Säurechloriden

a) Ringöffnung mit Benzoylchlorid

Zur Lösung von 130 mg 4-A/Base in 5 ml Pyridin wurden dreimal je 1 ml Benzoylchlorid gegeben, die freiwerdende Salzsäure mit 10 n NaOH unter Schütteln neutralisiert. Nach dem Verdünnen mit 50 ml Wasser wurde mit $CHCl_3$ ausgeschüttelt. Umkristallisieren aus wässrigem Methanol.

Schmp.: 192 - 94°

Analyse des Benzoylprodukts, $C_{27}H_{34}N_2O_2$,(418,6)

Einwaage: 4,144 mg; 11,845 mg CO_2, 3,032 mg H_2O
2,990 mg; 0,187 ccm N_2 bei 27° und 722 mm Hg

Gef.: C 77,99 % H 8,18 % N 6,76 %
Ber.: C 77,48 % H 8,19 % N 6,69 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ und 37°

Einwaage: 59,38 mg / 5 ml; 0,0288 m. MG: 412,5

b) Ringöffnung mit Tosylchlorid

Die Umsetzung verlief wie mit Benzoylchlorid. Vor dem Ausschütteln mit Chloroform mußte die Lösung sauer gestellt werden (Löslichkeit primärer Sulfamide in Lauge).
Ansatz: 880 mg 4-A-Base.
Ausbeute an Tosylprodukt: 1,180 g (85 % d. Th.). Dreimal aus Benzol umkristallisieren. Schmp.: 184 - 86°.

Analyse des Tosylprodukts, $C_{27}H_{36}N_2O_3S$ (468,7)

Einwaage: 4,444 mg; 11,297 mg CO_2, 3,193 mg H_2O
5,155 mg; 0,275 ccm N_2 bei 28° und 736 mm Hg
5,279 mg; Verbrauch: 1,15 ml 0,02 n Jodlösung

Gef.: C 69,38 % H 8,04 % N 5,85 % S 6,98 %
Ber.: C 69,20 % H 7,74 % N 5,98 % S 6,84 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°

Einwaage: 36,25 mg / 5 ml; 0,0151 m. MG: 480.

10.) Synthese des Imidazolins 4-B/Base als Vergleichssubstanz

a) Kondensation von 2-Nitropropan mit Benzaldehyd zu V-1

89 g (1 Mol) 2-Nitropropan wurden mit 106 g (1 Mol) Benzaldehyd und 100 ml Athanol vermischt und 2 ml 10 n NaOH zugesetzt. Nach 5-tägigem Stehen bei Raumtemperatur versetzte man mit 100 ml Wasser und entfernte den überschüssigen Benzaldehyd als Bisulfitverbindung. Aus dem Ätherextrakt erhielt man 35 g (18 % d. Th.) Phenyl-α-nitroisopropylcarbinol V-1. Umkristallisieren aus Cyclohexan. Schmp.: 65 - 6°

IR-Spektrum in KBr: ν_{O-H}: 3660 cm^{-1}; $\nu_{R_3C-NO_2}$: 1540 und 1355 cm^{-1} (breit). [51)]

b) Überführung des Nitroalkohols V-1 in das Nitroamin V-2

19,5 g (0,1 Mol) Nitroalkohol V-1 wurden mit 5,9 g (0,1 Mol) Isopropylamin verrührt, bis die Mischung homogen war. Im Laufe von 3 Tagen schied sich bei Raumtemperatur Wasser ab. Die dann in Äther aufgenommene Reaktionsmischung wurde unter Eiskühlung mit verd. Salzsäure ausgeschüttelt und das Nitroamin aus der wässr. Phase mit verd. NaOH wieder freigesetzt. Nach der Wiederholung dieses Vorgangs ließ man den Äther bei Raumtemperatur abdunsten. Beim Erwärmen erhielt man nur die Fragmentierungsprodukte 2-Nitropropan und Benzyliden-isopropylamin. Die so gewinnbaren, feuchten, farblosen Kristalle der Verbindung V-2 können sehr verlustreich aus Petroläther umkristallisiert werden.
Ausbeute: 2,55 g (10,8 % d. Th.); Schmp.: 55 - 6°.
Gesamtausbeute über beide Stufen: 1,8 % d. Th.

Analyse des Nitroamins, $C_{13}H_{20}N_2O_2$ (236,3)

Einwaage: 4,265 mg; 10,286 mg CO_2, 3,198 mg H_2O
4,028 mg; 0,232 ccm N_2 bei 24° und 738 mm Hg

Gef.: C 65,82 % H 8,39 % N 11,55 %
Ber.: C 66,07 % H 8,53 % N 11,85 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°

Einwaage: 54,70 mg / 5 ml; 0,0473 m. MG: 231,3

IR-Spektrum in KBr: $\nu_{R_3C-NO_2}$: 1545 cm^{-1} (breit, intensiv) und 1355 cm^{-1} (scharf).

^{1}H-KMR-Spektrum in $CDCl_3$: 5 aromatische Protonen bei τ = 2,7; für die Isopropylaminogruppe ein Dublett mit 6 Protonen bei τ = 9,1 und ein Multiplett für 1 Proton bei τ = 7,5 (Kopplungskonstante: 7 Hz). Das Signal des Protons der Aminogruppe liegt bei τ = 8,5 unter dem Dublett für die magnetisch unterschiedlich abgeschirmte Methylgruppe neben der Nitrogruppe bei τ = 8,5 und 8,6 (7 Protonen). Das benzylische Proton absorbiert bei τ = 5,7.

c) Eintopfreaktion zur Darstellung von V-2 [69]

Zu 59 g (1 Mol) Isopropylamin wurden langsam 106 g (1 Mol) Benzaldehyd unter Eiskühlung zugetropft. Die Mischung bleibt klar, wenn die Temperatur nicht über 10 - 15° steigt. Dazu werden in einem Guß 89 g (1 Mol) 2-Nitropropan und 2 ml 10 n NaOH gegeben. Nach 5-tägigem Stehen bei Raumtemperatur wurde wie unter b) aufgearbeitet. Ausbeute an Nitroamin V-2: 21,2 g (9 % d. Th.).

d) Darstellung des α-Aminoisobutyrophenons V-5

Die Lösung von 53 g (0,28 Mol) 1-Phenyl-1-methoxy-2,2-dimethylepoxyäthan [73] in 75 ml reinem Ammoniak wurde im Autoklaven 24 h auf 200° erhitzt. Man erhielt eine gelblich gefärbte, zweiphasige Reaktionsmischung, hauptsächlich bestehend aus α-Amino-iminoisobutyrophenon V-6 und Wasser.
Es wurde mit 150 ml 6 n HCl versetzt und 1 Stunde aus dem Wasserbad gekocht. Nach dem Entfernen der Neutralteile wurde unter Eiskühlung mit 10-prozentiger NaOH neutralisiert und der Ätherextrakt bei Raumtemperatur eingeengt. Das zurückbleibende tief braune Öl wurde roh im folgenden Reaktionsschritt eingesetzt. Rohausbeute an α-Aminoisobutyrophenon: 33 g.

IR-Spektrum (als Kapillarfilm): $\nu_{C=O}$: 1675 cm^{-1} [71].

In methanolischer Lösung konnte das Pikrat des α-Aminoisobutyrophenons erhalten werden. Schmp.: 172 - 3° (Lit.[72]: 175 °).

e) N-Isopropyl-α-aminoisobutyrophenon V-7

Das unter d) erhaltene rohe α-Aminoisobutyrophenon (33 g) wurde mit 33 g Isopropylamin vermischt und im Autoklaven auf 150° erhitzt. Nach 12 Stunden wurde die Mischung über KOH getrocknet und nochmals erhitzt. Nach erneutem Trocknen wurde das überschüssige Isopropylamin entfernt und destilliert. Bei 118 - 22°/14 mm Hg ging die Fraktion über, deren IR-Spektrum die für α-Amino-imino-verbindungen vorliegender Struktur angegebene Bande für die C=N-Valenz-

schwingung bei 1640 cm^{-1} [71] zeigte. Der Rückstand verharzte. Ausbeute (roh): 14,5 g (36 % d. Th.)

Durch nochmalige Destillation ist keine bessere Reinigung zu erreichen; daher wurden bei der Elementaranalyse keine reproduzierbaren Werte erhalten.

f) Die Reduktion von V-7 zu V-8 mit $NaBH_4$ [73]

In 100 ml absol. Äthanol wurden 4,5 g $NaBH_4$ aufgeschlämmt, 14 g des rohen α-Amino-iminoisobutyrophenons V-7 zugegeben und bei Raumtemperatur 12 Stunden gerührt. Dann wurde mit 6 n HCl zersetzt, alkalisch gestellt, die organische Phase abgetrennt und destilliert. Die Fraktion von 125 - 135°/ 13 mm Hg wurde aufgefangen.
Ausbeute: 13 g (92 % d. Th.)

g) Ringschluß zum Imidazolin 4-B/Base mit Orthoameisensäureäthylester

Zur Mischung von 12 g Roh-Diamin aus f) und 50 ml Orthoameisensäureäthylester wurden 50 mg p-Toluolsulfosäure zugesetzt und 12 Stunden am Rückfluß gekocht. Anschließend wurde der entstandene Alkohol und dann der überschüssige Ester abdestilliert. Nach dem Auswaschen der p-Toluolsulfosäure wurde rektifiziert.

Fraktion I: 125 - 145°/ 14 mm Hg; Ausgangssubstanz V-8, 3,8g.
Fraktion II: 145 - 155°/14 mm Hg; synthetisches Imidazolin ($\nu_{C=N}$: 1605 cm^{-1}) und V-8, 5,8 g.
Rückstand: 1,5 g

Die weitere destillative Trennung des synthetischen Imidazolins von V-8 war auch an einer Mikro-Drehbandkolonne nicht möglich.

Fraktion II wurde in einer Eis-Kochsalzmischung zur Kristallisation gebracht, die Kristalle am Tonteller abgedrückt und durch verlustreiches Umkristallisieren aus n-Pentan frei von V-8 erhalten. Schmp.: 40 - 42°.
Ausbeute: 4,4 g (35 % d. Th.)

Analyse des synthetischen Imidazolins, $C_{14}H_{20}N_2$ (216,3)

Einwaage: 6,577 mg; 18,646 mg CO_2, 5,478 mg H_2O
5,323 mg; 0,629 ccm N_2 bei 24° und 733 mm Hg

Gef.: C 77,37 % H 9,32 % N 13,10 %
Ber.: C 77,73 % H 9,32 % N 12,95 %

Identität der Vergleichssubstanz mit 4-B/Base

△ Mischschmp.: 40 - 42°; nicht erniedrigt.

△ Schmp. des Pikrats: 149 - 50°; Mischschmp. nicht erniedrigt.

△ Die IR- und ^{1}H-KMR-Spektren der freien Basen und

△ die bandenreichen Spektren der Pikrate sind jeweils vollkommen identisch.

11.) Umsetzung des Cyclohexylisonitriladdukts 1-A mit Lithium-phenyl; Protonolyse mit Chlorwasserstoff; Darstellung von 5-A

In der gleichen Apparatur wie bei der Darstellung von 4-A (Seite 87) werden 3,5 g (10 mMol) 1-A in 20 ml THF (absol.) mit 10 ml einer 1,12 n Li-phenyllösung in Äther zur Reaktion gebracht. Die dabei erhaltene tiefrote Lösung wird tropfenweise mit absoluter, ätherischer Chlorwasserstofflösung versetzt, wobei die rote Farbe langsam verschwindet und der p_H-Wert bald auf <7 umschlägt. Dann wird mit Methanol (50 ml) und Wasser (10 ml) versetzt. Beim Anreiben beginnt Verbindung 5-A auszukristallisieren. Umkristallisieren aus Benzol oder Dioxan mit Methanol. Ausbeute: 2,86 g (82 % d. Th.). Schmp.: 172 - 74° (Zers.)

Analyse von 5-A, $C_{50}H_{52}N_2B_2$ (702,6)

Einwaage: 4,765 mg; 14,915 mg CO_2, 3,166 mg H_2O
5,721 mg; 0,196 ccm N_2 bei 25° und 746 mm Hg

Gef.: C 85,42 % H 7,43 % N 3,84 %
Ber.: C 85,47 % H 7,47 % N 3,99 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°

Einwaage: 44,94 mg / 5 ml; 0,0126 m. MG: 713
63,93 mg / 5 ml; 0,0182 m. MG: 702

Zusatzbemerkungen zur Darstellung von 5-A:

△ Bei der Verwendung nicht ganz absoluter Lösungsmittel und Reagenzien wird neben 5-A immer in von den Wasserspuren abhängiger Menge die um eine Diphenylborgruppe ärmere Verbindung 4-A erhalten.

△ Zur Trennung von 5-A und 4-A wird die Substanz in der Hitze in möglichst wenig Dioxan gelöst und die doppelte Menge Methanol zugesetzt, worauf 5-A bevorzugt auskristallisiert. Wird mehr Methanol zugesetzt, scheidet sich Verbindung 4-A in nennenswerten Mengen mit ab. Aus dem Filtrat kann dann 4-A gewonnen werden.

△ Reinheitsprüfung von 5-A:
Dünnschichtchromatographisch auf Schichten aus Kieselgel G n. STAHL. Laufmittel: Benzol. Besprühen mit konz. Schwefelsäure und Erhitzen 10 min auf 110°: violettrote Flecken.
$R_{f(5\text{-A})}$: 0,65, $R_{f(4\text{-A})}$: 0,58.

12.) Chemische Umwandlungen von 5-A

a) Bildung von 6-A

Die Lösung von 3,5 g (5 mMol) der Verbindung 5-A in 20 ml Dimethylformamid wird eine Viertelstunde auf 140° erhitzt, abgekühlt und mit Methanol und Wasser versetzt, bis die Verbindung 6-A beim Anreiben auskristallisiert. Umkristallisieren aus Benzol und Methanol. Schmp.: 190 - 92°; Ausbeute: 1,42 g (41 % d. Th.).

Analyse von 6-A, $C_{50}H_{52}N_2B_2$ (702,6)

Einwaage: 4,622 mg; 14,501 mg CO_2, 3,262 mg H_2O
4,442 mg; 0,158 ccm N_2 bei 26° und 741 mm Hg

Gef.: C 85,62 % H 7,89 % N 3,98 %
Ber.: C 85,47 % H 7,47 % N 3,99 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°

Einwaage: 71,8 mg / 5 ml; 0,0211 m. MG: 684.

b) Bildung von 7-A

Die Lösung von 5 g (7 mMol) 5-A in 8 ml ß-Picolin wurde 10 Stunden im Einschlußrohr auf 160 - 70° erhitzt. Nach dem Öffnen wurde mit der 5-fachen Menge Methanol und 10 ml Wasser versetzt und die sich langsam ausscheidenden Kristalle nach einer Stunde abgesaugt. Rohausbeute: 4,5 g.

△ 2,2 g der Rohausbeute ließen sich mit heißem Benzol extrahieren. Schmp.$_{(Benzol-Methanol)}$: 164 - 6°(Zers.): Triphenylboran-ß-Picolin-Addukt. Ausbeute: 65 % d. Th. bezogen auf eine Triphenylborgruppe in 5-A. Das Produkt war nach dem IR-Spektrum und dem Mischschmp. identisch.

△ 2,1 g der Rohausbeute waren in heißem Benzol, in CCl_4, $CHCl_3$, Aceton, Alkohol und Äther unlöslich. Diese Verbindung 7-A ist besser löslich in Pyridin oder heißem Dimethylformamid allerdings unter langsamer Zersetzung. Zur Reinigung wurde aus Pyridin mit Benzol umgefällt. Schmp.: 191 - 93°; Ausbeute: an 7-A: 68 % d. Th.

△ Im bis zur Trübung mit Wasser verdünnten Filtrat der Rohausbeute schieden sich 140 mg des Kohlenwasserstoffs Diphenylmethylencyclohexan in groben Kristallen ab. Ausbeute: 8 % d. Th. Umkristallisieren aus wässrigem Methanol. Schmp.: 81 - 83°.

Analyse von 7-A, $C_{32}H_{37}N_2BO$ (476,5)

Einwaage: 4,340 mg; 11,811 mg CO_2, 3,181 mg H_2O
3,240 mg; 0,177 ccm N_2 bei 26° und 726 mm Hg

Gef.: C 80,56 % H 8,20 % N 5,96 %
Ber.: C 80,66 % H 7,83 % N 5,88 %

Analyse des Kohlenwasserstoffs, $C_{19}H_{20}$ (248,4)

Einwaage: 4,825 mg; 13,493 mg CO_2, 2,912 mg H_2O

Gef.: C 91,87 % H 8,13 %
Ber.: C 91,88 % H 8,12 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°:

Einwaage: 26,36 mg / 5 ml; 0,0213 m. MG: 247,5

Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat [76] war nicht erniedrigt. Die IR-Spektren der beiden Verbindungen waren identisch.

c) Hydrolytische Spaltung der Verbindung 7-A

3 g 7-A (6,5 mMol) wurden in 20 ml Diglyme zusammen mit

5 ml halbkonz. Schwefelsäure 4 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Nach dem Verdünnen 1 : 2 mit Wasser wurde mit Äther ausgeschüttelt und aus der organischen Phase die sauren Anteile mit 2 n NaOH entfernt. Zurück blieben als Neutralfraktion 650 mg Diphenylmethylencyclohexan (40 % d. Th.). Die alkalische Lösung wurde angesäuert und ausgeäthert. Man erhielt 170 mg Triphenylboroxol (25 % d. Th.), Schmp.: 206 - 8°. Obige saure Phase wurde mit Benzoylchlorid und Natronlauge versetzt und geschüttelt (SCHOTTEN-BAUMANN-Acylierung). Ausbeute: 370 mg an N-Cyclohexylbenzamid (28 % d. Th.). Umkristallisieren aus Methanol. Schmp.: 147 - 148°. Der Mischschmelzpunkt mit einem Vergleichspräparat war nicht erniedrigt. Die IR-Spektren waren identisch.

d) Hydrolytische Spaltung der Verbindung 5-A

11,0 g (15,7 mMol) 5-A wurden in 100 ml Dioxan mit 10 ml halbkonz. Schwefelsäure 20 Stunden lang unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie vorstehend.

Neutralfraktion: 2,86 g Diphenylmethylencyclohexan. Schmp.: 81 - 83° (Ausbeute: 73 % d. Th.).

Säurefraktion: 930 mg Triphenylboroxol (57 % d. Th.); Schmp.: 204 - 8°.

Basenfraktion (nach Acylierung): 470 mg N-Cyclohexylbenzamid (15 % d. Th.); Schmp.: 146 - 48°.

13.) Die Umsetzung des Benzhydrylisonitril-Triphenylboran-Addukts 1-G mit Basen und Abfangreaktionen des dabei gebildeten Nitrilylids

A) Die reversible Deprotonierung des Addukts 1-G

In einer Apparatur, wie zur Darstellung von 4-A (Seite 87) beschrieben, werden zur Lösung von 4,35 g (10 mMol) des Addukts 1-G in 10 ml absol. THF unter Eiskühlung 10 ml Li-phenyllösung (1 ml $\hat{=}$ 1,12 mMol Li-phenyl) getropft. An der Eintropfstelle bildet sich sofort eine gelbe Färbung. Am Ende der Zugabe war die gesamte Reaktionsmischung gelbbraun gefärbt und der GILMAN-Test fiel gerade wieder

positiv aus. Nach einigen Minuten wurde mit 5 ml Methanol zersetzt, wobei die Farbe nach hellgelb umschlug. Mit wässr. Methanol (1 : 5, Anreiben) erhielt man einen kristallinen Körper, der nach dem Mischschmelzpunkt und dem IR-Spektrum Ausgangssubstanz 1-G darstellte.
Ausbeute: 3,75 g (84 % d. Th.)

Zusatzbemerkungen

- Δ An Stelle von Li-phenyl kann Li-butyl, Li-piperidid oder Li-methylat eingesetzt werden. In allen Fällen wird unter Verfärbung in gleicher Weise die Deprotonisierung erreicht.
- Δ Methyljodid, Benzylchlorid und Kohlensäure reagieren nicht mit dem Deprotonisierungsprodukt.
- Δ Benzylidenanilin wird vom durch Deprotonisierung entstandenen Nitrilylid nicht addiert, ebenso Acetonitril.
- Δ Benzonitrile reagieren mit der Nitrilylidzwischenstufe unter intensiver Rotfärbung. Es wurden jedoch dabei keine einheitlich reproduzierbaren Ergebnisse erzielt.

b) Abfangen der Nitrilylidzwischenstufe mit Carbonylverbindungen

Formaldehydprodukt 8-G-1

In die wie unter a) bereitete gelb-braune Reaktionsmischung aus 4,35 g (10 mMol) 1-G und 10 ml 1,12 n Li-Phenyllösung in 20 ml THF wurde in einem Stickstoffstrom Formaldehyd eingeblasen (gebildet durch Erhitzen von Paraformaldehyd) bis die gelbbraune Färbung verblaßt war. Auf Zusatz von 50 bis 80 ml Methanol begannen sich Kristalle in Form von leichten Blättchen abzuscheiden. Umkristallisiert aus Chloroform-Methanol. Schmp.: 137 - 38° (Zers.); Ausbeute: 3,95 g (85 % d. Th.).

Analyse von 8-G-1, $C_{33}H_{28}BNO$ (465,4)

Einwaage: 3,984 mg; 12,412 mg CO_2, 2,463 mg H_2O
5,562 mg; 0,152 ccm N_2 bei 26° und 742 mm Hg

Gef.: C 85,03 % H 6,37 % N 3,04 %
Ber.: C 85,16 % H 6,06 % N 3,01 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°

Einwaage: 47,55 mg / 5 ml; 0,0206 m. MG: 461,6

Benzaldehydprodukt 8-G-2

Zur wie oben bereiteten Reaktionsmischung wurden 2,0 g (20 mMol) Benzaldehyd zugesetzt und anschließend wie oben aufgearbeitet. 8-G-2 kristallisiert erst beim Anreiben nach einiger Zeit aus. Umkristallisieren aus Toluol und Methanol. Schmp.: 169 - 71° (Zers.); Ausbeute: 5,0 g (92,5 % d. Th.).

Analyse von 5-G-2, $C_{39}H_{32}BNO$ (541,5)

Einwaage: 4,451 mg; 14,050 mg CO_2, 3,060 mg H_2O
7,402 mg; 0,182 ccm N_2 bei 27° und 731 mm Hg

Gef.: C 86,68 % H 6,05 % N 2,69 %
Ber.: C 86,50 % H 5,86 % N 2,59 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°

Einwaage: 43,94 mg / 5 ml; 0,0164 m. MG: 536.
40,34 mg / 5 ml; 0,0151 m. MG: 534.

Acetonprodukt 8-G-3

Nach dem Zusatz von 1 ml Aceton zu obiger gelb-brauner Reaktionsmischung wurde noch 30 Minuten unter Rückfluß gekocht. Aufarbeitung wie unter 8-G-1. Umkristallisieren aus Chloroform-Methanol. Schmp.: 182 - 85° (Zers.); Ausbeute: 4,1 g (83 % d. Th.).

Analyse des Acetonprodukts 8-G-3, $C_{35}H_{32}BNO$ (493,5)

Einwaage: 5,062 mg; 15,735 mg CO_2, 2,865 mg H_2O
4,218 mg; 0,115 ccm N_2 bei 26° und 735 mm Hg

Gef.: C 84,83 % H 6,33 % N 3,01 %
Ber.: C 85,19 % H 6,53 % N 2,84 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°

Einwaage: 46,85 mg / 5 ml; 0,0195 m. MG: 481.
74,12 mg / 5 ml; 0,0305 m. MG: 486.

Benzophenonprodukt 8-G-4

Auch hier muß wie unter 8-G-3 nach der Zugabe von 2,0 g (11 mMol) Benzophenon zu obigem Ansatz 30 Minuten unter Rückfluß gekocht werden. Auf Methanolzusatz wird das kristalline Produkt 8-G-4 erhalten. Umkristallisieren aus Toluol mit Methanol. Schmp.: 192 - 94° (Zers.); Ausbeute: 5,0 g (81 % d. Th.).

Analyse des Benzophenonprodukts 8-G-4, $C_{45}H_{36}BNO$ (617,6)

Einwaage: 4,836 mg; 15,475 mg CO_2, 2,517 mg H_2O
6,432 mg; 0,132 ccm N_2 bei 26° und 733 mm Hg

Gef.: C 87,33 % H 5,82 % N 2,25 %
Ber.: C 87,51 % H 5,88 % N 2,27 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°

Einwaage: 116,26 mg / 5 ml; 0,0371 m. MG: 627.

14.) Die saure Hydrolyse der Verbindungen 8-G-1 bis 8-G-4

Allgemeine Vorschrift

10 mMol der Verbindungen 8-G-1 bis 8-G-4 wurden in 40 ml Diglyme als Lösungsvermittler mit 5 ml halbkonz. Schwefelsäure unter N_2 30 min unter Rückfluß erhitzt. Die Mischung färbte sich braun. Nach der üblichen Aufarbeitung fand man in der sauren Fraktion jeweils wechselnde Mengen (20 - 35 % d. Th.) an Phenylboronsäure in Form des Triphenylboroxols. Die Neutralfraktion enthielt bis zu 50 % d. Th. Benzophenon - entstanden durch "Hydraminspaltung" aus dem zunächst gebildeten Aminoalkohol -, das jeweils als Dinitrophenylhydrazon ausgewogen wurde. Schmp.: 238 - 41° (Zers.). In der Basenfraktion wurden jeweils, mit Ausnahme bei 9-G-4, die der Struktur von 8-G zugrunde liegenden Aminoalkohole gefunden.

Hydrolyse von 8-G-1

Ansatz: 4,65 g (10 mMol) 4-G-1; Ausbeute an ß,ß-Diphenyläthanolamin: 740 mg (35 % d. Th.) Umkristallisieren aus Benzol. Schmp.: 131 - 32°.

Analyse des ß,ß-Diphenyläthanolamins, $C_{14}H_{15}NO$ (213,3)

Einwaage: 4,799 mg; 13,846 mg CO_2, 3,144 mg H_2O
6,972 mg; 0,422 ccm N_2 bei 24° und 737 mm Hg

Ber.: C 78,84 % H 7,10 % N 6,58 %
Gef.: C 78,74 % H 7,33 % N 6,74 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°

Einwaage: 44,0 mg / 5 ml; 0,0390 m. MG: 215.

△ Durch Reduktion von α-Amino-diphenylessigsäure mit $LiAlH_4$ wurde ein Vergleichspräparat gewonnen [77]; der Mischschmelzpunkt war nicht erniedrigt; die bandenreichen IR-Spektren beider Verbindungen waren vollkommen identisch.

Hydrolyse von 8-G-2

Ansatz: 5,4 g (10 mMol) 8-G-2. Ausbeute an α,ß,ß-Triphenyläthanolamin: 925 mg (32 % d. Th.). Umkristallisieren aus wässr. Äthanol. Schmp.: 141 - 42°.

Mit ätherischer Salzsäure in Isopropanol wird ein Hydrochlorid gewonnen. Schmp.: 200 - 2° (Zers.).

Analyse des α,ß,ß-Triphenyläthanolamins, $C_{20}H_{19}NO$ (289,4)

Einwaage: 4,458 mg; 13,600 mg CO_2, 2,610 mg H_2O
3,130 mg; 0,148 ccm N_2 bei 30° und 722 mm Hg

Gef.: C 83,25 % H 6,55 % N 5,06 %
Ber.: C 83,01 % H 6,62 % N 4,84 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°

Einwaage: 41,07 mg / 5 ml; 0,0281 m. MG: 292.

Hydrolyse von 8-G-3

Ansatz: 4,94 g (10 mMol) 8-G-3. Ausbeute an α,α-Dimethyl-ß,ß-diphenyläthanolamin: 890 mg (37 % d. Th.). Umkristallisieren aus wässr. Äthanol. Schmp.: 85 - 87°.
Hydrochlorid: Schmp.: 217 - 19° (Sublimieren ab 180°).

Analyse des α,α-Dimethyl-ß,ß-diphenyläthanolamins, $C_{16}H_{19}NO$ (241,3)

Einwaage: 4,234 mg; 12,360 mg CO_2, 3,012 mg H_2O
5,385 mg; 0,215 ccm N_2 bei 26° und 735 mm Hg

Gef.: C 79,67 % H 7,93 % N 5,63 %
Ber.: C 79,63 % H 7,94 % N 5,84 %

Molekulargewichtsbestimmung in $CHCl_3$ bei 37°

Einwaage: 24,95 mg / 5 ml; 0,0216 m. MG: 236.

Hydrolyse von 8-G-4

Ansatz: 6,2 g (10 mMol) 8-G-4.
Das erwartete Tetraphenyläthanolamin konnte bei den angewandten Hydrolysebedingungen nicht erhalten werden. Es erleidet beim Entstehen eine Art Pinakolinumlagerung mit anschließender Verseifung des entstehenden Imins zu ß-Benzpinakolin.
Ausbeute an ß-Benzpinakolin: 2,44 g (70 % d. Th.);
Schmp.: 177 - 79° (Sintern ab 165°).
Das erhaltene Produkt war dem Mischschmelzpunkt und dem IR-Spektrum nach identisch mit einem Vergleichspräparat, das aus Benzophenon über das Benzpinakol erhalten [92] wurde.

L I T E R A T U R V E R Z E I C H N I S

1) G. WITTIG, Angew. Chem. 70, 65 (1958)

2) W. TOCHTERMANN, Angew. Chem. 78, 355 (1966)

3) H. MEERWEIN, G. HINZ, P. HOFMANN, E. KRONING, E. PFEIL, J. prakt. Chem. (2) 147, 257 (1937)
H. MEERWEIN, E. BATTENBERG, H. GOLD, E. PFEIL, G. WILLFANG, J. prakt. Chem. (2) 154, 83 (1939)

4) A. C. COPE, E. R. TRUMBULL, Org. Reaction, J. Wiley & Sons Inc., New York 1960, Vol. 11, S. 317

5) E. BREHM, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg 1965

6) G. WITTIG, G. FELLETSCHIN, Liebigs Ann. Chem. 555, 133 (1944)
G. WITTIG, R. POLSTER, Liebigs Ann. Chem. 599, 1, 13 (1956)

7) H. DANIEL, J. PAETSCH, Chem. Ber. 98, 1915 (1965)

8) H. JÄGER, G. HESSE, Chem. Ber. 95, 345 (1962), vergl. R. KÖSTER in "Advances in Organometallic Chemistry" Academic Press, New York-London, Vol. 2, S. 302

9) G. WITTIG, Angew. Chem. 63, 15 (1951); 66, 10 (1954)

10) J.-C. BLOCH, Ann. Chimie (Paris), 10, 419 (1965)

11) H. J. BESTMANN, Angew. Chem. 77, 609, 651, 850 (1965)
A. MAERCKER, Org. Reactions, J. Wiley & Sons Inc., New York 1965, Vol. 14, S. 270

12) D. LLOYD, J. S. SNEEZUM, Tetrahedron 3, 334 (1958), vergl. H. BEHRINGER, F. SCHEIDL, Tetrahedron Letters 1965, 1757

13) G. WITTIG, D. KRAUSS, Liebigs Ann. Chem. 679, 34 (1964)

14) A. J. SPEZIALE, G. J. MARKO, K. W. RATTS, J. Amer. chem. Soc. 82, 1260 (1960)

15) I. B. M. BRAND, D. LLOYD, M. I. C. SINGER, F. I. WASSAM, Chem. Communications 1966, 544

16) T. S. STEVENS et al., J. Chem. Soc. (London), 1928, 3193; 1932, 55, 1926; 1934, 279

17) G. WITTIG, R. MANGOLD, G. FELLETSCHIN, Liebigs Ann. Chem. 560, 116 (1948)

18) J. H. BREWSTER, H. W. KLINE, J. Amer. chem. Soc. 74 5179 (1952)

19) E. F. JENNY, J. DRUEY, Angew. Chem. 74, 152 (1962)

20) U. SCHÖLLKOPF, W. FABIAN, Liebigs Ann. Chem. 642, 1 (1961)

21) J. S. DRISCOLL, D. W. GRISLEY JR., J. V. PUSTINGER, J. E. HARRIS, C. N. MATTHEWS, J. Org. Chem. 29, 2427 (1964)

22) H. HAUSSLEITER, Diplomarbeit Univ. Erlangen-Nürnberg 1963

23) G. WITTIG, L. GONSIOR, H. VOGEL, Liebigs Ann. Chem. 688, 1 (1965)

24) G. KÖBRICH, A. R. MERKLE, Angew. Chem. 79, 50 (1967)

25) J. FELTZIN, A. J. RESTAINO, R. B. MESROBIAN, J. Amer. chem. Soc. 77, 206 (1955)

26) J. GOUBEAU, K. H. ROHWEDDER, Liebigs Ann. Chem. 604, 168 (1957)

27) W. KIRMSE, Angew. Chem. 75, 678 (1963)

28) H.-W. WANZLICK, Angew. Chem. 74, 129 (1962)

29) G. HESSE, A. HAAG, Tetrahedron Letters 1965, 1123, A. HAAG, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1965

30) M. E. D. HILLMAN, J. Amer. chem. Soc. 84, 4715 (1962); 85, 982, 1626 (1963)

31) G. HESSE, H. WITTE, Angew. Chem. 75, 791 (1963) G. HESSE, H. WITTE, Liebigs Ann. Chem. 687, 1 (1965)

32) G. HESSE, H. WITTE, W. GULDEN, Tetrahedron Letters 1966, 2707

33) G. Hesse, H. WITTE, P. MISCHKE, Z. Naturforsch. 22b, 677 (1967)

34) J. CASANOVA JR., R. E. SCHUSTER, TetrahedronLetters 1964, 405

35) G. HESSE, H. WITTE, G. BITTNER, Liebigs Ann. Chem. 687, 9 (1965)

36) M. OKADA, K. SUYAMA, Y. YAMASHITA, TetrahedronLetters 1965, 2329

37) U. KRÜERKE, Z. Naturforsch. 11b, 676 (1951)

38) H. STEINBERG, "Organoboron Chemistry", Vol. I; Interscience New York, 1964, S. 14 und 22

39) I. UGI, R. MEYR, Chem. Ber. 93, 239 (1960)

40) H. NÖTH, H. VAHRENKAMP, Chem. Ber. 99, 1049 (1966)

41) E. KRAUSE, Ber. dtsch. chem. Ges. 57, 813 (1924)

42) G. WITTIG, W. HERWIG, Chem. Ber. 88, 962 (1955)

43) H. SCHILDKNECHT, W. FOTTINGER, Liebigs Ann. Chem. 659, 20 (1962)

44) H. WITTE, Tetrahedron Letters 1965, 1127

45) J. VAN DAM, Recueil Trav. chim. Pays-Bas, 83, 129 (1964) C. CHYLEWSKY, W. SIMON, Helv. chim. Acta 47, 511 (1964)

46) R. NEIDLEIN, Arch. Pharmaz. 299, 603 (1966/7)

47) J. FABIAN, M. LEGRANG, P. POIRIER, Bull. Soc. chim. France 1956, 1499

48) F. W. McLAFFERTY, "Interpretation of Mass Spectra", W. A. Benjamin Inc., New-York-Amsterdam 1966

49) K. NIEDENZU, Angew. Chem. 76, 168 (1964)
G. E. RYSCHKEWITSCH, "Boron-Nitrogen-Chemistry", Advances of Chemistry Series 42, Amer. Chem. Soc., Washington, D. C.

50) K. NAKANISHI, "Infrared Absorption Spectroscopy", Holden-Day Inc., San Franzisco 1964

51) L. J. BELLAMY, "The Infrared Spectra of Complex Molecules", Methuen & Co Ltd., London 1959

52) G. M. WYMAN, K. NIEDENZU, J. W. DAWSON, J. chem. Soc. (London) 1962, 4068
H. J. BECHER, Spectrochimica Acta 19, 575 (1963)

53) H. HAUSSLEITER, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1967

54) W. GULDEN, Dissertation Univ. Erlangen-Nürnberg 1967

55) R. NEU, Chem. Ber. 87, 802 (1954)

56) E. S. GOULD, "Mechanismus und Struktur in der organischen Chemie", Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. 1964, S. 732 ff.

57) E. S. GOULD, loc. cit. 56), S. 248 und 254 ff.

58) A. MARXER, M. HORVATH, Helv. chim. Acta 47, 1101 (1964)

59) P. RAFF, W. BROTZ, Z. analyt. Chem. 1951, 241

60) R. L. LETSINGER, I. H. SKOOG, J. Amer. chem. Soc. 77, 2491 (1955)

61) G. SPITELLER, "Massenspektrometrische Strukturanalyse organischer Verbindungen", Verlag Chemie 1966

62) N. J. LEONARD, P. D. THOMAS, V. W. GASH, J. Amer. chem. Soc. 77, 1552 (1955)

63) W. L. HAWKINS, B. S. BIGGS, J. Amer. chem. Soc. 71, 2530 (1949)

64) R. J. FERM, J. L. RIEBSOMER, E. L. MARTIN, G. H. DAUB, J. org. Chem. 18, 643, (1953)

65) R. T. GILSDORF, F. F. NORD, J. Amer. chem. Soc. 74, 1855 (1952)

66) R. J. FERM, J. L. RIEBSOMER, Chem. Reviews 54, 593 (1954)

67) J. L. RIEBSOMER, J. Amer. chem. Soc. 70, 1629 (1948)

68) K. MIESCHER, A. MARXER, E. URECH, Helv. chim. Acta 34, 1 (1951)

69) M. SENKUS, J. Amer. chem. Soc. 68, 10 (1946)
H. G. JOHNSON, J. Amer. chem. Soc. 68, 14 (1946)

70) N. J. LEONARD, G. W. LEUBNER, E. H. BURK, J. org. Chem. 15, 979 (1950)

71) C. L. STEVENS, W. MALIK, R. PRATT, J. Amer. chem. Soc. 72, 4758 (1950)

72) S. GABRIEL, Ber. dtsch. chem. Ges. 44, 57, 3091 (1911)

73) C. L. STEVENS, M. E. MUNK, C. H. CHANG, K. G. TAYLOR, A. L. SCHY, J. org. Chem. 29, 3146 (1964)

74) H.-W. WANZLICK, H.-J. KLEINER, Angew. Chem. 73, 493 (1961)

75) R. H. CRAGG, M. F. LAPPERT, loc. cit. 49), S. 220

76) C. HELL, O. SCHAAL, Ber. dtsch. chem. Ges. 40, 4166 (1906)

77) M. S. NEWMAN, W. M. EDWARDS, J. Amer. chem. Soc. 76, 1840 (1954)

78) H. GILMAN, A. H. HAUBEIN, J. Amer. chem. Soc. 66, 1515 (1944)

79) H. GILMAN, J. W. MORTON JR., Org. Reactions, 8, 258 (1954)

80) C. GRUNDMANN, J. M. DEAN, J. org. Chem. 30, 2809 (1965)
C. GRUNDMANN, Houben-Weyl, Methoden der organischen Chemie, Band X/3, S. 837 ff.

81) R. HUISGEN, Angew. Chem. 75, 604, 742 (1963), vgl. auch
R. HUISGEN, H. STANGL, H. J. STURM, H. WAGENHOFER, Angew. Chem. 74, 31 (1962),
R. HUISGEN, R. RAAB, Tetrahedron Letters 1966, 649,
R. HUISGEN, R. SUSTMANN, K. BUNGE, ibid. 1966, 3603

82) G. WITTIG, H.-D. FROMMELD, Chem. Ber. 97, 3541 3548 (1966)

83) H. C. BROWN, R. L. SHARP, J. Amer. chem. Soc. 88, 5851 (1966)

84) E. KRAUSE, P. NOBBE, Ber. dtsch. chem. Ges. 63, 934 (1930)

85) J. CASANOVA, R. E. SCHUSTER, N. D. WERNER, J. chem. Soc. (London) 1963, 4280

86) I. UGI, U. FETZER, U. EHOLZER, H. KNUPFER, K. OFFERMANN, Angew. Chem. 77, 492 (1965)

87) C. GRUNDMANN, Chem. Ber. 91, 1380 (1958)

88) I. A. KAYE, I. C. KOGON, C. L. PARRIS, J. Amer. chem. Soc. 74, 403 (1952)

89) H. GILMAN, E. A. ZOELLNER, W. M. SELBY, J. Amer. chem. Soc. 55, 1252 (1933)

90) H. GILMAN, F. SCHULZE, J. Amer. chem. Soc. 47, 2002 (1925)

91) B. M. VANDERBILT, H. B. HASS, Ind. and Chem. 32, 35 (1940)

92) W. E. BACHMANN, Org. Synth., Coll. Vol. II, 1948, S. 73

LEBENSLAUF

Gerhard Wolfgang Bittner,

geboren am 4. April 1937 in Römerstadt/CSSR

als Sohn des damals praktischen Arztes Dr. Wilhelm Bittner und seiner Frau Ida, geborene Hinner.

Seit dem 30. September 1966 verheiratet.

Schulbildung und Studium:

1943 - 1944 Volksschule in Freideberg/Altvater;
nach der Vertreibung im April 1946
1946 - 1948 Volksschule in Albaching/Obb.,
1948 - 1949 Oberrealschule in Wasserburg/Inn,
1949 - 1953 Oberrealschule Ansbach/Mtfr. und
1953 - 1957 Dürer-Oberrealschule in Nürnberg.
Reifezeugnis dieser Schule vom Juni/Juli 1957

Seit dem Wintersemester 1957/58 Studium der Chemie an der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen bzw. Erlangen-Nürnberg.

Diplomchemiker-Vorexamen am 8. November 1960
Diplomchemiker-Hauptexamen am 12. November 1963

Seit dem 1. Juni 1965 Verwalter einer wissenschaftlichen Assistentenstelle am Institut für organische Chemie I der Universität Erlangen-Nürnberg.

Offsetdruck-Fotodruck

J. Hogl, 852 Erlangen, Hauptstr. 109, (Nähe Martin-Luther-Platz) Tel. 22990